

UNIVERSIDAD DE ALCALÁ
FACULTAD DE QUÍMICA

Departamento de Química Inorgánica



TESIS DOCTORAL

SÍNTESIS, REACTIVIDAD Y APLICACIONES CATALÍTICAS DE
COMPLEJOS [(1-ALILDIMETILSILIL) (3- η -AMIDODIMETILSILIL)]-
 η^5 -CICLOPENTADIENILO DE METALES DEL GRUPO 4.

Cristina Ramos Martín

Alcalá de Henares, 2006

UNIVERSIDAD DE ALCALÁ

FACULTAD DE QUÍMICA

Departamento de Química Inorgánica



TESIS DOCTORAL

**SÍNTESIS, REACTIVIDAD Y APLICACIONES CATALÍTICAS DE
COMPLEJOS [(1-ALILDIMETILSILIL) (3- η -AMIDODIMETILSILIL)]-
 η^5 -CICLOPENTADIENILO DE METALES DEL GRUPO 4.**

Memoria presentada en la Universidad
de Alcalá, para optar al grado de
Doctora en Química por la Licenciada
Cristina Ramos Martín.

PASCUAL ROYO GRACIA, Catedrático del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Alcalá.

CERTIFICA:

Que la presente Memoria titulada: **“Síntesis, reactividad y aplicaciones catalíticas de complejos [(1-alildimetilsilil)(3- η -amidodimetilsilil)]- η^5 -ciclopentadienilo de metales del grupo 4”** ha sido realizada con mi inmediata dirección en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Alcalá, por la Licenciada Cristina Ramos Martín y autorizo su presentación para que sea calificada como Tesis Doctoral.

Alcalá de Henares, Septiembre de 2006.

Fdo. Prof. Dr. Pascual Royo Gracia.

TOMÁS CUENCA ÁGREDA, Director del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Alcalá.

CERTIFICA:

Que la presente Memoria titulada: **“Síntesis, reactividad y aplicaciones catalíticas de complejos [(1-alildimetilsilil)(3- η -amidodimetilsilil)]- η^5 -ciclopentadienilo de metales del grupo 4”** ha sido dirigida por el Prof. Dr. Pascual Royo Gracia y realizada por la Licenciada Cristina Ramos Martín en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Alcalá y cumple todos los requisitos para su presentación como Tesis Doctoral.

Alcalá de Henares, Septiembre de 2006.

Fdo. Prof. Dr. Tomás Cuenca Ágreda.

Quiero expresar mi agradecimiento:

Al Prof. Dr. Pascual Royo, director de este trabajo, por la confianza depositada en mí, por sus enseñanzas y supervisión durante estos años.

Al Dr. Rob Duchateau por permitirme formar parte de su grupo de investigación durante un verano y a los compañeros que allí encontré Kirti, Rachel, Bastiaan y Martin, que me ayudaron a sentirme como en "casa".

A mis compañeras y amigas Ana Belén, Pili y Gema Martínez, por el apoyo y la amistad que me han ofrecido tanto dentro como fuera del laboratorio y que espero sigamos manteniendo.

A María Sudupe y Toñi, por su amistad y por todos los buenos y malos momentos compartidos en estos años. Recordar que con esfuerzo todo se consigue, ¡ánimo y mucha suerte!.

A Jesús y Javier por sus consejos, apoyo y ayuda prestada, sobre todo en resonancia magnética nuclear.

A Patricia, Susana, María y Adrián que en los peores momentos supieron estar ahí e incluso me hicieron reír. Muchísimas gracias por vuestra amistad y ayuda incondicional.

A mis padres, sin cuyo esfuerzo no hubiera sido posible realizar mis estudios. Y en especial a Pedro, por estar siempre a mi lado, por su paciencia, comprensión y por ayudarme a mantener la ilusión en los momentos difíciles.

A todas aquellas personas que de un modo u otro han hecho posible la realización de esta Tesis. ¡Muchas gracias!.

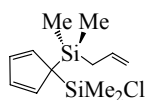
*A Pedro, a quien tanto
debemos yo y este trabajo.*

Abreviaturas

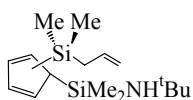
atm	atmósferas de presión
Å	ángstrom
ⁿ Bu	<i>normal</i> -butilo (n-C ₄ H ₉)
^t Bu	<i>terc</i> -butilo (t-C ₄ H ₉)
Bz	bencilo (C ₇ H ₇)
°C	grados celsius
C ₆ D ₆	benceno deuterado
CDCl ₃	cloroformo deuterado
C ₅ D ₅ N	piridina deuterada
C ₇ D ₈	tolueno deuterado
C ₆ D ₅ Br	bromobenceno deuterado
C _{ipso}	carbono ipso
Cp	η ⁵ -ciclopentadienilo (η ⁵ -C ₅ H ₅)
Cp [*]	η ⁵ -pentametilciclopentadienilo (η ⁵ -C ₅ Me ₅)
cm ³	centímetro cúbico
d	doblete (RMN)
DSC	calorimetría diferencial de barrido
eq.	equivalente
f	banda de absorción fuerte (IR)
g	gramos
GPC	gel permeation chromatography
HDPE	polietileno de alta densidad
HMBC	heteronuclear multiple bond correlation
HMQC	heteronuclear multiple quantum coherence
Hz	hertzio
<i>i</i> Pr	iso-propilo (<i>i</i> -C ₃ H ₇)
IR	espectrofotometría infrarroja
ⁿ J	constante de acoplamiento espín-espín (RMN)
K	grados kelvin
L	ligando
LLDPE	polietileno lineal de baja densidad
M	metal
MAO	metilaluminoxano
Me	metilo
m	multiplete (RMN)
ml	mililitro
mm	milímetro
mmol	milimol

Mn	peso molecular promedio en número
Mw	peso molecular promedio en peso
Mw/Mn	polidispersidad
NOESY	nuclear overhauser enhancement spectroscopy
o-	posición <i>orto</i> en un grupo arilo
m-	posición <i>meta</i> en un grupo arilo
p-	posición <i>para</i> en un grupo arilo
PE	polietileno
Ph	fenilo
ppm	partes por millón
PS	poliestireno
R	grupo alquilo
RMN- ¹³ C	resonancia magnética nuclear de carbono-13
RMN- ¹⁹ F	resonancia magnética nuclear de flúor-19
RMN- ¹ H	resonancia magnética nuclear de protón
s	singlete (RMN)
s _a	singlete ancho (RMN)
t.a.	temperatura ambiente
THF	tetrahidrofurano
TIBA	trisobutilaluminio
Tg	temperatura de transición vítrea
Tm	temperatura de fusión
TMS	tetrametilsilano
TOCSY	total correlation spectroscopy
δ	desplazamiento químico (RMN)
η ⁿ	coordinación de n átomos (n-hapto)
μ _m	disposición puente a m centros metálicos
ν	frecuencia de vibración de tensión (IR)
Δ	proceso inducido térmicamente

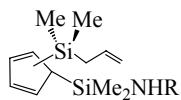
Índice de compuestos



1

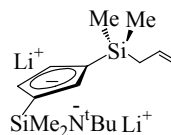


2

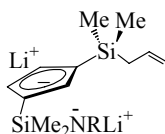


3

$R = 2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$

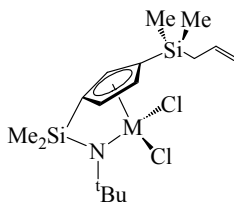


4

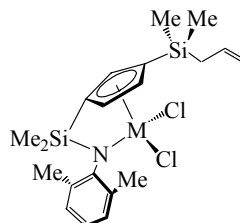


$R = 2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$

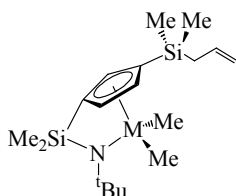
5



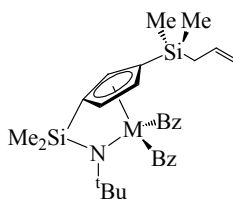
$M = \text{Ti, 6; Zr, 7; Hf, 8}$



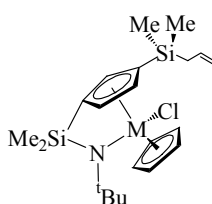
$M = \text{Ti, 9; Zr, 10; Hf, 11}$



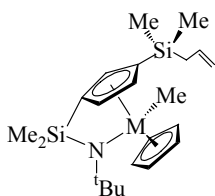
$M = \text{Ti, 12; Zr, 13; Hf, 14}$



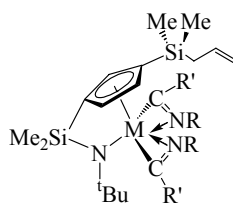
$M = \text{Ti, 15; Zr, 16; Hf, 17}$



$M = \text{Ti, 18; Zr, 19; Hf, 20}$



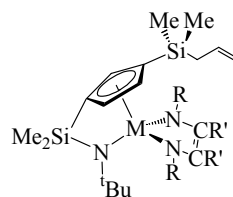
$M = \text{Ti, 21; Zr, 22}$



$R = 2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$

$M = \text{Zr } R' = \text{Me, 23; Bz, 24}$

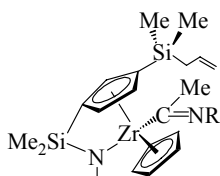
$M = \text{Hf } R' = \text{Me, 25; Bz, 26}$



$R = 2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$

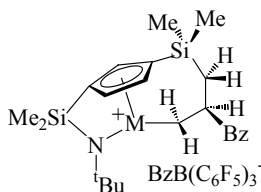
$M = \text{Zr } R' = \text{Me, 27; Bz, 28}$

$M = \text{Hf } R' = \text{Me, 29}$

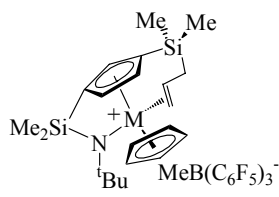


$R = 2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$

30



$M = \text{Zr, 31; Hf, 32}$



$M = \text{Ti, 33; Zr, 34}$

Índice general

Introducción, objetivos y distribución de la Memoria.

1. Introducción general	3
2. Objetivos de la tesis	8
3. Distribución de la Memoria	8
4. Referencias bibliográficas	11

Capítulo I. Complejos dicloro [(1-alildimetilsilil)(3- η -amidodimetilsilil)]- η^5 -ciclopentadienilo de Ti, Zr y Hf.

I.1. Antecedentes bibliográficos	15
I.1.1. Compuestos precursores	15
I.1.2. Incorporación de los ligandos a los centros metálicos	18
I.2. Complejos dicloro [(1-alildimetilsilil)(3- η - ^t butilamidodimetilsilil)]- η^5 -ciclopentadienilo de Ti, Zr y Hf	20
I.2.1. Síntesis de compuestos disililciclopentadieno 1-3	20
I.2.2. Caracterización estructural de los precursores disililciclopentadieno 1-3	22
I.2.3. Síntesis de las sales dilitiadas 4 y 5	26
I.2.4. Caracterización de los derivados 4 y 5 por espectroscopia de RMN	27
I.2.5. Síntesis de los complejos dicloro [(1-alildimetilsilil)(3- ^t butil- η -amidodimetilsilil)]- η^5 -ciclopentadienilo de titanio, circonio y hafnio 6-8	28
I.2.6. Caracterización estructural de los complejos 6-8 por espectroscopia de RMN	30
I.2.7. Estudio por difracción de rayos-X del complejo [ZrCl(μ -Cl){ η^5 -C ₅ H ₃ (SiMe ₂ - η^1 -N ^t Bu)[SiMe ₂ (CH ₂ CH=CH ₂)]}] ₂ 7	33
I.2.8. Síntesis de los complejos dicloro [(1-alildimetilsilil)-3-(2,6-dimetilfenil)- η -amidodimetilsilil]- η^5 -ciclopentadienilo de titanio, circonio y hafnio 9-11	37

I.2.9. Caracterización estructural de los compuestos 9-11 por espectroscopia de RMN.....	38
I.2.10. Estudio por difracción de rayos-X del complejo $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3[\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N(2,6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)][\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH=CH}_2)]\}\text{Cl}_2]$ 9	41
I.3. Referencias bibliográficas	45

Capítulo II. Reacciones de alquilación.

II.1. Antecedentes bibliográficos.....	51
II.2. Reactividad de complejos dicloro $[(1\text{-alildimetilsilil})(3\text{-}\eta^5\text{-butilamidodimetilsilil})\text{-}\eta^5\text{-ciclopentadienilo}]$ de titanio, circonio y hafnio con agentes alquilantes	53
II.2.1. Síntesis de los complejos dialquilo $[\text{M}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})[\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH=CH}_2)]\}\text{R}_2]$ (M = Ti, Zr, Hf y R = Me, Bz).....	53
II.2.2. Caracterización estructural de los derivados dialquilo 12-17	55
II.2.3. Síntesis de los complejos $[\text{M}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})[\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH=CH}_2)]\}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\}\text{R}]$ (M = Ti, Zr, Hf; R = Cl, Me)	61
II.2.4. Caracterización estructural de los complejos 18-22 por espectroscopia de RMN.....	63
II.2.5. Estudio por difracción de rayos-X de los complejos $[\text{M}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})[\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH=CH}_2)]\}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\}\text{Cl}]$ (M = Zr, 19 ; Hf, 20).....	68
II.3. Referencias bibliográficas.....	73

Capítulo III. Reacciones de inserción.

III.1. Antecedentes bibliográficos	77
III.2. Reacciones de inserción en los complejos dialquilo $[(1\text{-alildimetilsilil})(3\text{-}\eta^5\text{-butilamidodimetilsilil})\text{-}\eta^5\text{-ciclopentadienilo}]$ de titanio, circonio y hafnio	81
III.2.1. Reacciones de las especies dialquilo con un equivalente de isocianuro.....	81

III.2.2. Síntesis de las especies diiminoacilo 23-26	84
III.2.3. Caracterización estructural	85
III.2.3.a. Estudio por espectroscopia de IR.....	86
III.2.3.b. Estudio por espectroscopia de RMN	86
III.3. Reacciones de acoplamiento intramolecular	91
III.3.1. Síntesis de los complejos diazacirconaciclopenteno 27-29	91
III.3.2. Caracterización estructural	93
III.3.2.a. Estudio por espectroscopia de IR.....	93
III.3.2.b. Estudio por espectroscopia de RMN	93
III.4. Reacciones de inserción en los complejos monometilo 21 y 22	97
III.4.1. Síntesis del derivado monoiminoacilo 30	98
III.4.2. Caracterización estructural	99
III.4.2.a. Estudio por espectroscopia de IR.....	99
III.4.2.b. Estudio por espectroscopia de RMN	99
III.5. Referencias bibliográficas	101

Capítulo IV. Formación de especies catiónicas. Estudio de procesos catalíticos de polimerización.

IV.1. Formación de especies catiónicas	105
IV.1.1. Antecedentes bibliográficos	105
IV.1.2. Reacciones de los complejos dialquilo 12-17 con $B(C_6F_5)_3$	110
IV.1.2.a. Formación de las especies catiónicas $[M\{\eta^5-C_5H_3(SiMe_2-\eta^1-N^tBu)[SiMe_2-\eta^1-CH_2CH(CH_2Ph)CH_2\}][Bz)B(C_6F_5)_3]$ (M = Zr, Hf; 31, 32).....	111
IV.1.2.b. Caracterización estructural de los complejos 31 y 32 mediante espectroscopia RMN.....	112
IV.1.2.c. Discusión de los resultados observados en la formación de las especies catiónicas 31-32	116
IV.1.3. Reacciones de los complejos monometilo 21 y 22 con $B(C_6F_5)_3$	119

IV.1.3.a. Formación de las especies catiónicas $[M\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})(\text{SiMe}_2\text{-}\eta^2\text{-CH}_2\text{CH=CH}_2)\}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$ $[\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ (M = Ti, Zr; 33 , 34)	119
IV.1.3.b. Caracterización estructural de los complejos catiónicos 33-34 mediante espectroscopia RMN.....	120
IV.2. Estudio de procesos catalíticos de polimerización.....	126
IV.2.1. Antecedentes bibliográficos	126
IV.2.2. Técnicas para la caracterización de los polímeros	127
IV.2.3. Ensayos de polimerización y caracterización de los polímeros	128
IV.2.3.a. Polimerización de etileno con MAO	129
IV.2.3.b. Polimerización de etileno con $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	132
IV.2.3.c. Polimerización de estireno con MAO	133
IV.2.3.d. Copolimerización etileno y 1-hexeno con MAO	134
IV.3. Referencias bibliográficas	137

Capítulo V. Parte experimental

V.1. Condiciones generales de trabajo	143
V.2. Técnicas estructurales y de análisis.....	143
V.2.1. Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)	143
V.2.2. Espectroscopia infrarroja (IR)	144
V.2.3. Análisis elemental de C, H y N	144
V.2.4. Difracción de rayos-X.....	145
V.2.5. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	147
V.2.6. GPC (Gel Permeation Chromatography).....	147
V.3. Productos de partida utilizados.....	147
V.4. Descripción de las preparaciones de complejos	148
V.5. Descripción de las preparaciones de los polímeros.....	164
V.5.1. Polimerización de etileno	164
V.5.2. Polimerización de estireno.....	165

V.5.3. Copolimerización de etileno/1-hexeno	165
V.6. Referencias bibliográficas	167
Conclusiones	171
Selección de espectros	177
Summary	197

***Introducción, objetivos y distribución de la
Memoria.***

1. Introducción general.

La catálisis es una ciencia crucial para el desarrollo de la industria química actual. Más del 80% de los productos químicos manufacturados se obtienen mediante procesos que requieren el empleo de, al menos, una etapa en la que se utiliza un catalizador. El objetivo principal de la catálisis es diseñar y modificar catalizadores para dirigir la reacción específicamente hacia un producto concreto.

Una de las aplicaciones más importantes de los compuestos organometálicos es su uso como catalizadores en reacciones orgánicas, algunas de las cuales presentan una gran repercusión industrial, como es la polimerización catalítica de olefinas.¹⁻⁷

El desarrollo de estas especies comenzó a mediados de 1950, cuando Ziegler⁸ consiguió polimerizar etileno empleando como catalizador $\text{TiCl}_4\text{-AlClEt}_2$. Seguidamente, Natta⁹ descubrió que ese mismo complejo era capaz de polimerizar propileno de una manera estereoselectiva y que dependiendo de la orientación del grupo metilo a lo largo de la cadena, se podían obtener tres tipos diferentes de microestructuras. El polipropileno atáctico es el que presenta una orientación aleatoria de los grupos metilo en la cadena polimérica, mientras que en el polipropileno sindiotáctico dicha orientación es alternante y en el propileno isotáctico todos los grupos metilo se orientan del mismo lado de la cadena. La importancia de estos estudios quedó avalada por la concesión del premio Nobel de Química en 1963 a K. Ziegler y G. Natta.

Estos compuestos denominados catalizadores Ziegler-Natta son sistemas heterogéneos, es decir, el catalizador se encuentra en fase sólida y los reactivos en fase líquida o gas y únicamente se produce la reacción en la superficie del catalizador (interfase). La aparición de los catalizadores heterogéneos Ziegler-Natta, coincidió con la síntesis de los primeros complejos díciclopentadienilo (metallocenos) de elementos del grupo 4 por G. Wilkinson y colaboradores,¹⁰ que fueron posteriormente ensayados

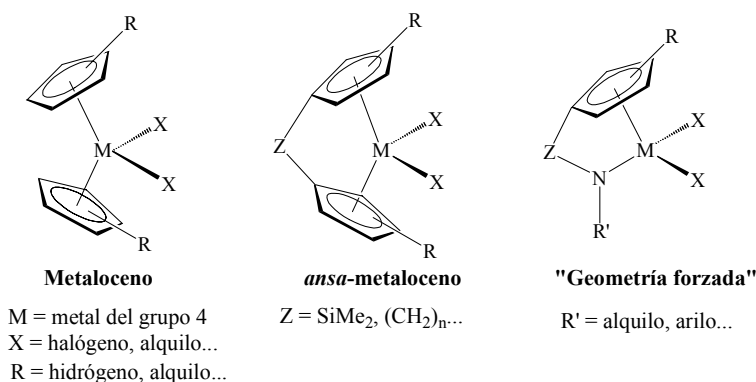
como catalizadores homogéneos en la polimerización de α -olefinas por Natta¹¹ y Breslow.¹² Los catalizadores homogéneos se encuentran en la misma fase que los reactivos y normalmente se presentan como solutos en una mezcla de reacción líquida. Se observó que estos primeros catalizadores homogéneos polimerizaban etileno, pero exhibían una menor actividad que los sistemas heterogéneos y además eran inactivos para propileno.

Esta situación cambió drásticamente a principios de 1980, cuando Sinn y Kaminsky^{13,14} descubrieron que el empleo de metilaluminoxano, MAO (derivado de AlMe_3 parcialmente hidrolizado), aumentaba la actividad de los complejos metaloceno del grupo 4 para la polimerización de etileno y α -olefinas. Este descubrimiento estimuló el interés de los catalizadores de centro único, basados en complejos de metales de transición, para el desarrollo de procesos relacionados con la producción de poliolefinas.

Desde entonces se han introducido numerosas modificaciones estructurales de los complejos dicitlopentadienilo, con el fin de conseguir nuevos sistemas catalíticos, que ayuden a obtener una mejor comprensión y un mayor control del proceso de polimerización. Un cambio significativo en la estructura de estos compuestos lo introdujo Brintzinger,¹⁵ al puentear los anillos ciclopentadienilo (complejos *ansa*-metalloceno) con uno o más grupos de átomos, impidiendo la rotación libre de los anillos y consiguiendo por tanto, un mayor control en la estereorregularidad del polímero.

También se desarrolló un gran interés en torno a la sustitución de uno de los anillos ciclopentadienilo por un grupo amido dador, que está a su vez unido al centro metálico. Esta clase de catalizadores, denominados de "geometría forzada",^{16,17} poseen una menor congestión estérica en la esfera de coordinación del metal y una mayor deficiencia electrónica del centro metálico. Estas características estructurales favorecen el desarrollo de un

mayor número de ramificaciones en las cadenas de polietileno y la copolimerización de etileno con α -olefinas voluminosas.^{4,18}

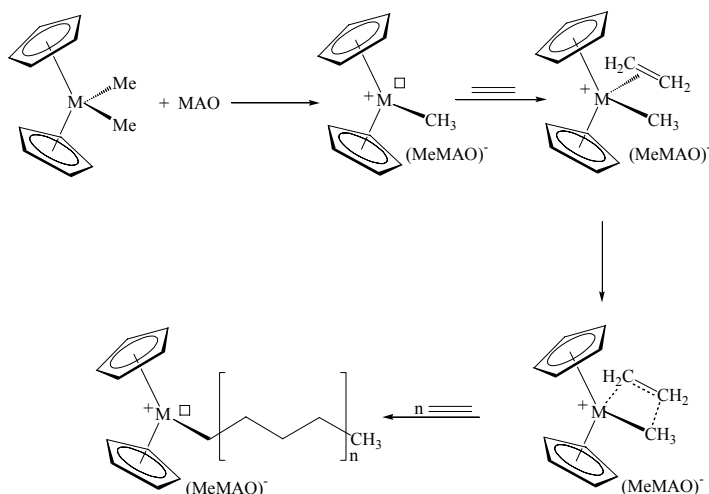


Esquema 1.: Estructura general de diferentes catalizadores con el anillo ciclopentadienilo.

Se han realizado un gran número de variaciones en los componentes de los sistemas η^5 -ciclopentadienil- η^1 -amido que incluyen desde cambios en el grupo amido dador hasta modificaciones en los átomos del puente y en los sustituyentes de los anillos ciclopentadienilo. El extenso número de publicaciones que se han dedicado al estudio de este tipo de compuestos avala la importancia que han tenido en el desarrollo de nuevas clases de catalizadores homogéneos.^{4,19-21}

Los estudios realizados con el objetivo de explicar el proceso de polimerización de olefinas empleando catalizadores Ziegler-Natta han sido numerosos. Actualmente, el mecanismo más aceptado es el descrito por Cossee-Arlman,^{22,23} que inicialmente fue diseñado para sistemas heterogéneos y luego se amplió a los sistemas homogéneos (Esquema 2). Otros mecanismos propuestos son versiones mejoradas del anterior, como el debido a Green, Rooney y Brookhart,²⁴⁻²⁶ que describen la presencia de una estabilización α -agóstica, tanto en la especie complejo-olefina como en el estado de transición de cuatro centros, que facilita la inserción de la

molécula insaturada en el enlace metal-alquilo y determina la orientación de la cadena polimérica.



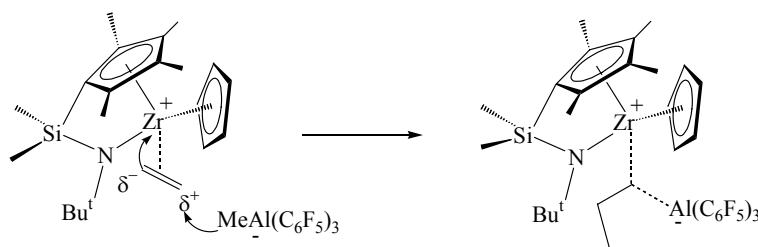
Esquema 2.: Mecanismo de polimerización Cossee-Arleman para etileno.

Aunque el crecimiento de los procesos catalíticos en fase homogénea, que se ha producido en los últimos años en la industria ha sido muy grande, la cantidad de productos obtenidos es todavía muy inferior a la conseguida mediante procesos heterogéneos.²⁷⁻²⁹

Uno de los principales inconvenientes de los sistemas homogéneos es la separación y recuperación del catalizador para su empleo en otro ciclo catalítico, así como su baja estabilidad térmica. Sin embargo, en la catálisis homogénea las propiedades, tanto electrónicas como estéricas, pueden modificarse a nivel molecular mediante la variación del centro metálico y/o los ligandos,^{1-3,6,30} permitiendo una mayor especificidad en el proceso en condiciones más suaves. A partir del estudio de estos sistemas se puede obtener una mayor información acerca del mecanismo³¹ y de las propiedades del catalizador, para así poder diseñar productos "hechos a medida".

En los últimos años, las nuevas líneas de investigación se han dirigido al diseño de complejos en los que el anillo ciclopentadienilo se ha reemplazado por otro tipo de ligandos, generalmente quelato, como son los ligandos diimino empleados por Brookhart.³² Tanto estos sistemas como los que poseen el anillo ciclopentadienilo, tienen en común la presencia de dos enlaces metal-alquilo en la esfera de coordinación, cumpliendo así los requisitos necesarios para seguir el mecanismo de inserción descrito por Cossee-Arlman.

Recientemente se ha descrito una nueva familia de compuestos con un único enlace metal-alquilo, que presentan una importante actividad en los procesos de polimerización de olefinas.³³⁻³⁶ Los estudios llevados a cabo con este tipo de complejos proponen un mecanismo carbocatiónico,³⁷ teniendo en cuenta el tipo de monómero empleado en la polimerización, o más recientemente la posibilidad de un mecanismo bimetalico.³⁴ Este mecanismo es similar al expuesto inicialmente por Natta y Mazzanti,³⁸ en el que se propone que la interacción entre el metal de la especie activa formada y la molécula insaturada induce la polarización de la misma, provocando posteriormente el ataque nucleofílico del anión sobre la olefina, dando lugar a la formación de enlaces Zr---CH₂R---Al.



Esquema 3.: Mecanismo bimetalico para complejos con un solo sitio catalítico

2. Objetivos de la tesis.

El principal objetivo que se planteó al comienzo de esta Tesis Doctoral fue la síntesis de complejos amidosililciclopentadienilo de metales del grupo 4, conteniendo un sustituyente sililalilo adicional capaz de estabilizar la especie catiónica responsable del proceso de polimerización. Este sustituyente ha sido anteriormente utilizado en nuestro grupo de investigación para estudiar el comportamiento de complejos metalloceno de los grupos 4 y 5,³⁹⁻⁴² como modelo para el estudio del mecanismo de polimerización.

Considerando los antecedentes descritos en la introducción, también nos propusimos sintetizar complejos amidosililciclopentadienilo con un anillo ciclopentadienilo adicional, consiguiendo así compuestos con un único grupo alquilo, semejantes a los novedosos catalizadores desarrollados recientemente por diferentes grupos de investigación.

Por otro lado, la escasa atención que se había dedicado al estudio de la reactividad de los complejos amidosililciclopentadienilo frente a isocianuros, nos animó a estudiar las reacciones de inserción en este tipo de compuestos.

Finalmente, nos propusimos así mismo, ensayar la actividad catalítica de los nuevos compuestos sintetizados frente a distintos tipos de olefinas y analizar algunas características de los polímeros obtenidos.

3. Distribución de la Memoria.

Además de esta Introducción General, la presente Memoria se distribuye en cinco capítulos. Cada uno de ellos comienza con un apartado en el que se presentan los antecedentes bibliográficos, que ayudan a situar el tema que nos proponemos tratar, seguido del estudio preparativo y estructural de los nuevos complejos sintetizados. A continuación se realiza

la discusión de los resultados obtenidos y al final de cada Capítulo se recopilan las referencias bibliográficas que han sido mencionadas.

La distribución de contenidos de los Capítulos I-V se describe a continuación:

- ✓ El Capítulo I trata sobre la síntesis de los derivados dicloruro de complejos amidosililciclopentadienilo de los elementos del grupo 4, con el sustituyente sililalilo.
- ✓ El Capítulo II estudia la reactividad de los complejos descritos en el Capítulo I frente a distintos agentes alquilantes.
- ✓ En el Capítulo III se describen las reacciones de inserción del 2,6-dimetilisocianuro con los diferentes compuestos dialquilo y monoalquilo sintetizados.
- ✓ El Capítulo IV se divide en dos partes. En la primera de ellas se estudia la formación de especies catiónicas derivadas de los complejos alquilo previamente sintetizados, utilizando $B(C_6F_5)_3$ como ácido de Lewis. En la segunda parte, se describen los ensayos previos de polimerización y copolimerización de olefinas con algunos de los nuevos complejos preparados, empleando MAO y $B(C_6F_5)_3$ como cocatalizadores, así como los estudios realizados sobre la naturaleza de los polímeros obtenidos.
- ✓ En el Capítulo V se describen las condiciones generales del trabajo experimental, tales como la descripción detallada de las preparaciones de los complejos sintetizados y de los ensayos de polimerización realizados.

La Memoria termina con un apartado de Conclusiones en el que se recogen las aportaciones más significativas extraídas de los resultados presentados en los Capítulos anteriores.

Al final se incluye como apéndice una selección de espectros de RMN- 1H de los distintos complejos aislados que se describen en esta Memoria.

4. Referencias bibliográficas.

- (1) Möhring, P. C.; Coville, N. J. *J. Organomet. Chem.* **1994**, 479, 1.
- (2) Brintzinger, H. H.; Fischer, D.; Mülhaupt, R.; Bernhard, R.; Waymouth, R. M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1143.
- (3) Bochmann, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 255.
- (4) McKnight, A. L.; Waymouth, R. M. *Chem. Rev.* **1998**, 98, 2587.
- (5) Britovsek, G. J. P.; Gibson, V. C.; Wass, D. F. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, 38, 428.
- (6) Alt, H. G.; Köppl, A. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1205.
- (7) Coates, G. W. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1223.
- (8) Ziegler, K.; Holzkamp, H.; Breil, H.; Martin, A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1955**, 67, 426.
- (9) Natta, G.; Mazzanti, G.; Deluca, D.; Giannini, U.; Bandini, F. *Makromol. Chem.* **1964**, 76, 54.
- (10) Wilkinson, G.; Pauson, P. L.; Birmingham, F. A.; Cotton, F. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 1011.
- (11) Natta, G.; Pino, P.; Mazzanti, G.; Giannini, U. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 2975.
- (12) Breslow, D. S.; Newburg, N. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 5072.
- (13) Andersen, A. A.; Cordes, H. G.; Herwig, J.; Kaminsky, W.; Merck, A.; Mottweiler, R.; Pein, J.; Sinn, H.; Vollmer, H. J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, 15, 630.
- (14) Sinn, H.; Kaminsky, W. *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, 18, 99.
- (15) Wild, F. R. W. P.; Zsolnai, L.; Huttner, G.; Brintzinger, H. H. *J. Organomet. Chem.* **1982**, 23, 233.
- (16) Stevens, J. C.; Timmers, F. J.; Wilson, D. R.; Schmidt, P. N.; Nickias, P. N.; Rosen, R. K.; Knight, G. W.; Lai, S. *Eur. Patent. Appl.* **EP 1991**, 416, 815 (*Dow*) (*Chem. Abstr.* 1991, 115, 93163).
- (17) Canich, J. M. *Eur. Patent. Appl.* **EP 1991**, 420, 436 (*Exxon*) (*Chem. Abstr.* 1991, 115, 184145).
- (18) Boffa, L. S.; Novak, B. M. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1479.
- (19) Siemeling, U. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1495.
- (20) Butenschön, H. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1527.
- (21) Qian, Y. L.; Huang, J. L.; Bala, M. D.; Lian, B.; Zhang, H. *Chem. Rev.* **2003**, 103, 2633.
- (22) Arlman, E. J.; Cossee, P. *J. Catal.* **1964**, 3, 99.
- (23) Cossee, P. *J. Catal.* **1964**, 3, 80.
- (24) Dawoodi, Z.; Green, M. L. H.; Mtetwa, V. S. B.; Prout, K. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 1410.
- (25) Brookhart, M.; Green, M. L. H. *J. Organomet. Chem.* **1983**, 250, 395.
- (26) Laverty, D. T.; Rooney, J. J. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1983**, 79, 869.
- (27) Abbenhuis, H. C. L. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, 38, 1058.
- (28) Hlatky, G. G. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1347.
- (29) Fink, G.; Steinmetz, B.; Zenchlin, J.; Przybyla, C.; Tesche, B. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1377.
- (30) Cuenca, T.; Royo, P. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 193-195, 447.
- (31) Rappé, A. K.; Skiff, W. M.; Casewit, C. J. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1435.

- (32) Johnson, L. K.; Killian, C. M.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6414.
- (33) Cano, J.; Royo, P.; Lanfranchi, M.; Pellinghelli, M. A.; Tiripicchio, A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 2495.
- (34) Jin, J. Z.; Wilson, D. R.; Chen, E. Y. X. *Chem. Commun.* **2002**, 708.
- (35) González-Maupoey, M.; Cuenca, T.; Frutos, L. M.; Castaño, O.; Herdtweck, E. *Organometallics* **2003**, *22*, 2495.
- (36) Taberner, V.; Cuenca, T. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 338.
- (37) Baird, M. C. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1471.
- (38) Natta, G.; Mazzanti, G. *Tetrahedron* **1960**, *8*, 86.
- (39) Galakhov, M.; Heinz, G.; Royo, P. *Chem. Commun.* **1998**, 17.
- (40) Cano, J.; Gomez-Sal, P.; Heinz, G.; Martinez, G.; Royo, P. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *345*, 15.
- (41) Nicolás, P.; Royo, P.; Galakhov, M. V.; Blacque, O.; Jacobsen, H.; Berke, H. *Dalton Trans.* **2004**, 2943.
- (42) Martinez, G.; Royo, P. *Organometallics* **2005**, *24*, 4782.

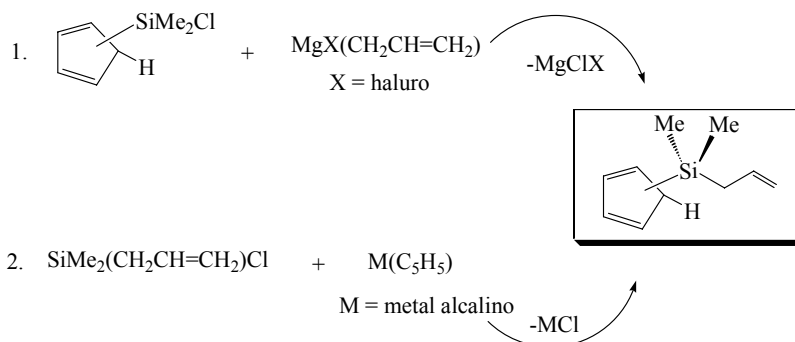
Capítulo I

Complejos dicloro [(1-alildimetilsilil)(3- η -amidodimetilsilil)]- η^5 -ciclopentadienilo de Ti, Zr y Hf.

I.1. Antecedentes bibliográficos.

I.1.1. Compuestos precursores.

La síntesis del compuesto alildimetilsilil-ciclopentadieno fue realizada por primera vez en 1973 por L. N. Maksimova¹ y más tarde por Thomas J. Barton,² y consiste en la reacción del ciclopentadienilclorosilano con bromuro de alilmagnesio, aislándose el producto deseado con un rendimiento del 72%. Posteriormente, nuestro grupo de investigación³ desarrolló un nuevo método de síntesis basado en la reacción de alilclorodimetilsilano con ciclopentadienuro sódico, obteniéndose el correspondiente alildimetilsilil-ciclopentadieno con un rendimiento del 90%.



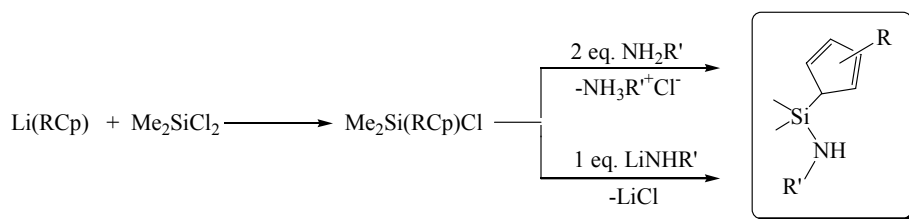
Esquema I.1.: Métodos de síntesis de alildimetilsilil-ciclopentadieno.

La introducción del segundo grupo clorosililo en el citado derivado sililciclopentadieno, se lleva a cabo mediante metalación con agentes desprotonantes, como los alquilos de litio (LiMe , $\text{Li}^n\text{Bu}\dots$), que producen la aromatización del anillo. Por último, la reacción con el correspondiente diclorosilano conduce de forma inmediata al producto disililado deseado.

La reactividad del enlace Si-Cl ofrece la posibilidad de introducir distintos sustituyentes para funcionalizar el derivado disililciclopentadieno.

Para obtener los compuestos aminosililo se pueden emplear tres tipos de reacciones:

1. La aminólisis del enlace Si-Cl, mediante tratamiento con un exceso de amina para atrapar el HCl que se elimina en la reacción en forma de sal de amonio.
2. La metátesis del enlace Si-Cl, utilizando la amida alcalina (cuando la amina empleada es menos básica) con eliminación de LiCl.
3. Otro método descrito⁴ para la síntesis de derivados disililciclopentadieno, consiste en introducir el anillo ciclopentadieno en el cloroaminosilano correspondiente.



Esquema I.2.: Síntesis de compuestos aminosililo (Método 1 y 2).

Es bien conocido que los compuestos ciclopentadienilsilano muestran el comportamiento fluxional que procede de las transposiciones sigmatrópicas de los hidrógenos (desplazamientos prototrópicos)⁵ o de los grupos sililo (desplazamientos metalotrópicos).^{6,7} La barrera de energía para las transposiciones prototrópicas se encuentra en el intervalo de 24-168 kJmol⁻¹, pudiéndose estudiar por espectroscopia de RMN a temperatura variable. La coalescencia conduce a un ensanchamiento de las señales observadas a temperatura ambiente en los espectros de RMN-¹H y ¹³C. Este efecto y la presencia de diferentes isómeros complica la asignación de las señales, especialmente en los espectros de RMN-¹³C.

Los posibles isómeros que pueden formularse para los compuestos disililciclopentadieno quedan recogidos en la Figura I.1.

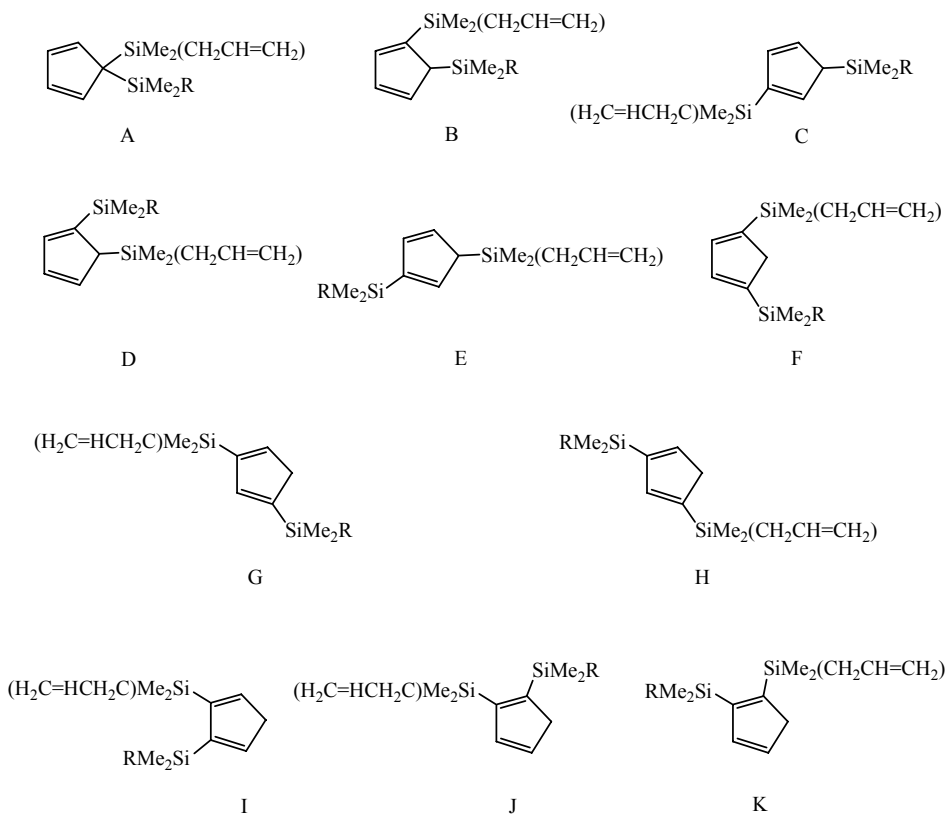


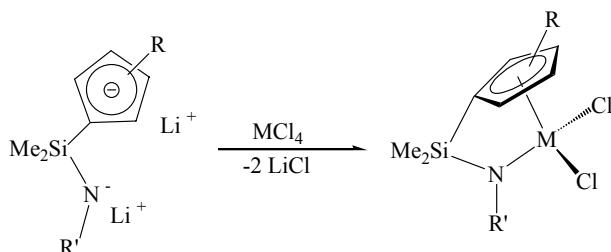
Figura I.1.: Posibles isómeros de $[\text{C}_5\text{H}_4\{\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2)\}(\text{SiMe}_2\text{R})]$

Ustynyuk y colaboradores⁸ han estudiado en profundidad los compuestos $\text{C}_5\text{H}_4(\text{SiMe}_3)_2$, en los que al ser los dos sustituyentes iguales, sólo serán posibles 7 isómeros de los 11 que aparecen en la Figura I.1. Los espectros de RMN- ^1H y ^{13}C registrados entre -30 y $+220^\circ\text{C}$, muestran la presencia de una mezcla de los isómeros A, C, G, y F en proporción 132:3,6:2,2:1, a una temperatura de -30°C ,⁹ siendo el isómero A el mayoritario y no observándose ninguno de los isómeros que contienen grupos sililo en posiciones contiguas.

I.1.2. Incorporación de los ligandos a los centros metálicos.

Desde que en 1990 fueron descritos los primeros complejos *ansa*-ciclopentadienil-amido de escandio por el grupo de Bercaw,¹⁰⁻¹² la gran repercusión industrial de estos compuestos ha provocado el desarrollo de distintas rutas sintéticas para coordinar el ligando quelato η^5 -ciclopentadienil- η^1 -amido al centro metálico.

El método de síntesis inicialmente empleado por Bercaw y posteriormente descrito en las patentes de Exxon-Dow,^{13,14} consiste en la reacción de metátesis de la sal dilitiada $[(C_5R_4)SiMe_2(NR')]^{2-}$ con el haluro metálico apropiado y es uno de los métodos más eficientes para la síntesis de estos compuestos (Esquema I.3).



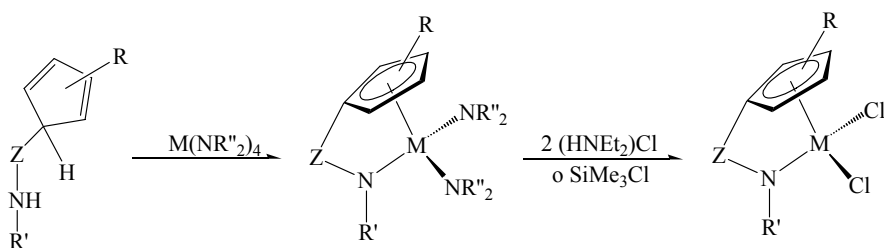
Esquema I.3.: Metátesis de la sal dilitiada.

Okuda y posteriormente otros autores han aplicado este método para la síntesis de complejos de metales del grupo 4 con sistemas ciclopentadienilo,¹⁵⁻²¹ fluorenilo²²⁻²⁴ e indenilo.^{18,25,26} Esta ruta es adecuada para anillos que estén sustituidos, porque desafortunadamente, cuando se emplea para derivados no sustituidos se obtienen mezclas de compuestos o bajos rendimientos.²⁷

Las reacciones de las sales dilitiadas de los ligandos con $TiCl_4$, producen generalmente bajos rendimientos (20-40%),²⁸ pero estos resultados pueden mejorarse utilizando $TiCl_3(THF)_3$ y produciendo la posterior oxidación con $AgCl$,¹³ o con otros agentes oxidantes menos

costosos, como CH_2Cl_2 y CCl_4 ,²⁹ o incluso PbCl_2 ³⁰ que es muy efectivo. En algunos casos este método no ha podido ser empleado debido a la inestabilidad de la sal dilitada formada o a los bajos rendimientos obtenidos y por tanto, se han tenido que ensayar otras rutas alternativas.

La eliminación de la amina en lugar de la sal, descrita por Chandra y Lappert³¹ para obtener metalocenos no puenteados, y posteriormente adaptada por Teuben³² para complejos *ansa*-ciclopentadienil-amido, ha sido una de las estrategias más empleadas para superar estos problemas (Esquema I.4.).



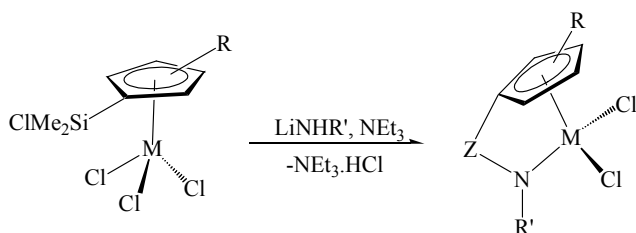
Esquema I.4.: Eliminación de amina y posterior tratamiento con agentes halogenantes.

Esta ruta ha sido ampliamente desarrollada por el grupo de Herrmann³³ para derivados con el anillo ciclopentadienilo o indenilo conteniendo el puente SiMe_2 , y emplea la doble desprotonación del ligando amino-dimetilsilil-ciclopentadieno con una tetraamida metálica $\text{M}(\text{NR}_2)_4$.³⁴ El principal inconveniente de este método es el posterior tratamiento de las especies dialquilamido con clorohidratos de amina,²⁷ SiMe_3Cl ^{23,35,36} o SiMe_2Cl_2 ³⁷ para obtener los correspondientes derivados dicloruro, que puede dar lugar a la formación de aductos con la amina libre,^{27,38} lo cual es indeseable para la utilización de estos complejos como catalizadores.

El uso de tetraalquilos metálicos^{20,39} como agentes desprotonantes, produce la eliminación de alcano y permite conseguir en un único paso los complejos alquilo que pueden ser empleados directamente como

catalizadores de polimerización. El inconveniente que presenta este método es que los complejos tetraalquilo de metales de los primeros grupos de transición son bastante inestables.⁴⁰

Un tercer método alternativo, desarrollado en nuestro grupo de investigación,⁴¹⁻⁴⁶ consiste en la reacción de $[\eta^5\text{-(RCp)(SiMe}_2\text{Cl)]MCl}_3$ con amidas de litio en presencia de NEt_3 , para provocar la aminolisis intramolecular de los enlaces Si-Cl o M-Cl y eliminar el HCl en forma de $\text{NEt}_3\cdot\text{HCl}$ (Esquema I.5).



Esquema I.5.: Aminolisis selectiva.

1.2. Complejos dicloro [(1-alildimetilsilil)(3- η -^tbutilamidodimetilsilil)- η^5 -ciclopentadienilo de Ti, Zr y Hf.

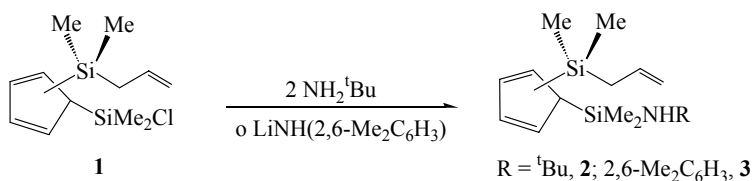
1.2.1. Síntesis de compuestos disililciclopentadieno 1-3.

El método más directo para obtener el derivado sililciclopentadieno $\text{C}_5\text{H}_5[\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]$ con altos rendimientos, está basado en la reacción de alildimetilclorosilano (producto comercial) con $\text{Na}(\text{C}_5\text{H}_5)$.³ La formación de la sal litiada⁴⁷⁻⁴⁹ se lleva a cabo mediante la desprotonación del anillo con Li^nBu consiguiendo de este modo un reactivo adecuado para introducir el segundo grupo sililo.

Los derivados disililciclopentadieno $\text{C}_5\text{H}_4(\text{SiMe}_2\text{NH}^t\text{Bu})[\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]$ **2** y $\text{C}_5\text{H}_4[\text{SiMe}_2\text{NH}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)][\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]$ **3**, pudieron ser obtenidos siguiendo el

método desarrollado por Bercaw y colaboradores. La reacción de la sal de litio $\text{Li}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\}$ con 1 equivalente de SiMe_2Cl_2 en THF, proporciona el disililciclopentadieno $\text{C}_5\text{H}_4(\text{SiMe}_2\text{Cl})\{\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\}$ **1** como un líquido amarillo que conviene almacenar en atmósfera inerte y a baja temperatura.

Posteriormente, la reacción de aminólisis de **1** con 2 equivalentes de NH_2^tBu en THF a -78°C permite aislar el compuesto $\text{C}_5\text{H}_4(\text{SiMe}_2\text{NH}^t\text{Bu})[\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]$ **2** como un líquido amarillo con buen rendimiento, después de eliminar la sal de amonio $\text{NH}_2^t\text{Bu}\cdot\text{HCl}$ formada en la reacción. La obtención del compuesto $\text{C}_5\text{H}_4[\text{SiMe}_2\text{NH}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)][\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]$ **3**, se llevó a cabo mediante la reacción de metátesis en hexano del derivado **1** con un equivalente de la amida de litio $\text{LiNH}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)$, aislándose el producto deseado como un líquido denso de color naranja, tras eliminar por filtración el LiCl formado como subproducto (Esquema I.6).



Esquema I.6.: Síntesis de los derivados **2** y **3**.

Ambos derivados **2** y **3** son líquidos solubles en todos los disolventes orgánicos de uso común y conviene almacenarlos en atmósfera inerte, a baja temperatura y en ausencia de luz.

1.2.2. Caracterización estructural de los precursores disililciclopentadieno 1-3.

La caracterización estructural de los derivados precursores disililciclopentadieno se ha llevado a cabo mediante espectroscopia de RMN- ^1H , y los derivados **1** y **2** han sido además caracterizados por análisis elemental.

Para realizar la asignación estructural de algunos de los isómeros representados en la Figura I.1. se han seguido los siguientes criterios:

1. Sólo el isómero A (1,1-disustituido) que posee los dos grupos sililo unidos a $\text{C}(\text{sp}^3)$ presenta un plano de simetría perpendicular al anillo que hace equivalentes dos a dos a los átomos de carbono e hidrógeno del mismo, así como a los grupos metilo unidos a silicio y a los hidrógenos metilénicos del sustituyente alilo.
2. Los isómeros 1,2 y 1,3-disustituidos, que tienen un grupo sililo sobre un $\text{C}(\text{sp}^2)$ y otro sobre $\text{C}(\text{sp}^3)$, poseen una señal en el espectro de ^1H entre δ 2,00-3,00 correspondiente a un hidrógeno alílico. De acuerdo con los estudios de Ustynyuk los isómeros con grupos sililo en posiciones contiguas (1,2-disustituido) no se observan y por tanto sólo se consideran los isómeros C y E (1,3-disustituidos).
3. Los isómeros que presentan los dos grupos sililo unidos a $\text{C}(\text{sp}^2)$ tienen una señal entre δ 2,00-3,00 que integra para dos hidrógenos alílicos, que no se observa en ninguno de nuestros compuestos.

Los datos espectroscópicos del derivado disililciclopentadieno **1** (pág. 177) aparecen en las Tablas I.1-I.2 y muestran la presencia de un único isómero, que ha sido estudiado también por espectroscopia de RMN- ^{13}C . La ausencia de protones alílicos indica que ambos sustituyentes están unidos al mismo átomo de carbono sp^3 (1,1-disustituido). Esta molécula

presenta un plano de simetría y por tanto se observan únicamente dos señales para los 4 grupos metilo unidos a silicio, un doblete para los hidrógenos metilénicos del sustituyente alilo y un sistema AA'BB' para los protones del anillo ciclopentadienilo. También se observan las señales características del sistema olefinico, una resonancia debida al hidrógeno interno como un multiplete situado a δ 5,63 y dos resonancias correspondientes a los hidrógenos terminales no equivalentes, que aparecen superpuestas como una señal compleja a δ 4,86.

Los espectros de los compuestos disililciclopentadieno **2** y **3** (págs. 177-178) indican la presencia de varios de los isómeros señalados anteriormente en la Figura I.1, de los que uno de ellos es el producto mayoritario. El espectro de RMN- ^1H del complejo **2** realizado en CDCl_3 muestra la presencia de tres isómeros, aunque el solapamiento de resonancias correspondientes a los grupos metilo dificulta la asignación de señales para cada uno de dichos isómeros. Cuando se registra el espectro en C_6D_6 únicamente se observan dos isómeros, en una proporción 2:1 a temperatura ambiente, para los que las señales de los grupos metilo no se solapan y por tanto se pueden asignar más fácilmente.

En la Tabla I.3 se recogen los desplazamientos químicos de los dos isómeros presentes en el compuesto **2** y se observa que el derivado 1,3-disustituido (**2a**) es el mayoritario. Este derivado no posee plano de simetría y por ello el RMN- ^1H presenta cuatro singletes a campo alto para los grupos metilo unidos a silicio, un multiplete para los protones metilénicos diastereotópicos del sustituyente alilo, dos multipletes para los hidrógenos de la olefina y tres señales correspondientes a un sistema ABC para los hidrógenos del anillo ciclopentadieno. Además, presenta una señal entre δ 2,00-3,00 característica para compuestos con un hidrógeno unido al carbono sp^3 . El isómero minoritario corresponde al derivado 1,1-disustituido (**2b**).

La proporción de isómeros del compuesto **3**, cuando se registra el espectro de RMN- ^1H en C_6D_6 a temperatura ambiente, es de 1,6:1. En la

Tabla I.4 se muestran las señales correspondientes a los dos isómeros y ninguno de ellos es el 1,1-disustituido. Ninguna de las dos especies posee plano de simetría y por eso aparecen cuatro resonancias a campo alto para los grupos metilo unidos a silicio. El sistema ABC del anillo ciclopentadienilo no ha podido asignarse debido al solapamiento del resto de señales aromáticas. Este compuesto también presenta la señal característica entre δ 2,00-3,00 correspondiente a un hidrógeno alílico, indicándonos por tanto la ausencia del isómero 1,1-disustituido.

Comparando estos resultados con los obtenidos por Ustynyuk y colaboradores, se observa que la presencia de grupos más voluminosos, como ^tBu o $2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$, desplaza el equilibrio a la formación de otros isómeros mayoritarios que no son el 1,1-disustituido.

En todas las reacciones que se describen posteriormente, cualquier mezcla de isómeros conduce por metalación a un único producto final, el ligando 1,3-disililciclopentadienilo, por lo que no se ha considerado necesario realizar un análisis espectral detallado de cada uno de los componentes.

Tabla I.1.: Datos de RMN (δ en ppm) para el compuesto 1.

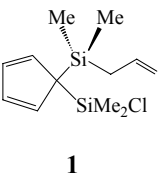
Compuesto	RMN- ^1H (C_6D_6)	RMN- ^{13}C (C_6D_6)
	0,04 (s, 6H, SiMe_2)	-2,9 (SiMe_2)
	0,10 (s, 6H, SiMe_2)	1,5 (SiMe_2)
	1,47 (d, $^3J = 8,1$ Hz, 2H, SiCH_2)	22,8 (SiCH_2)
		58,3 (C_{ipso} , C_5H_4)
	4,86 (m, 2H, $\text{CH}=\text{CH}_2$)	113,9 ($\text{CH}=\text{CH}_2$)
	5,63 (m, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$)	133,1, 134,6 (C_5H_4)
	6,40 (m, 2H, C_5H_4)	134,9 ($\text{CH}=\text{CH}_2$)
	6,64 (m, 2H, C_5H_4)	

Tabla I.2.: Datos de RMN (δ en ppm) para el compuesto 1.

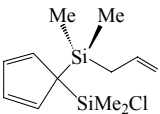
Compuesto	RMN- ¹ H (CDCl ₃)	RMN- ¹³ C (CDCl ₃)
 <p>1</p>	0,05 (s, 6H, SiMe ₂)	-2,9 (SiMe ₂)
	0,23 (s, 6H, SiMe ₂)	1,7 (SiMe ₂)
	1,47 (d, ³ J = 8,1 Hz, 2H, SiCH ₂)	22,6 (SiCH ₂)
	4,86 (m, 2H, CH=CH ₂)	58,0 (C _{ipso} , C ₅ H ₄)
	5,65 (m, 1H, CH=CH ₂)	113,6 (CH=CH ₂)
	6,57 (m, 2H, C ₅ H ₄)	132,8, 134,3 (C ₅ H ₄)
	6,81 (m, 2H, C ₅ H ₄)	134,7 (CH=CH ₂)

 Tabla I.3.: Datos de RMN (δ en ppm) para el compuesto 2.

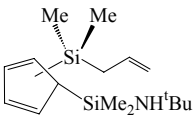
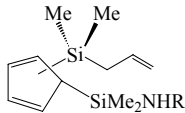
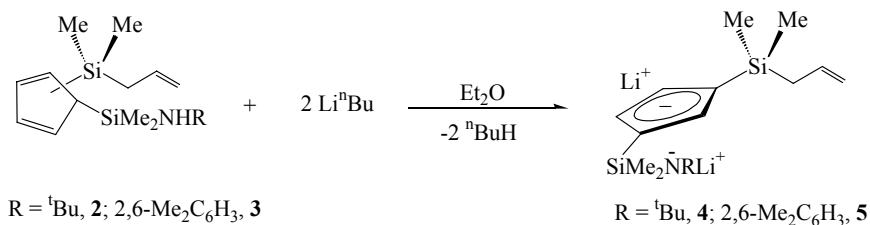
Compuesto	RMN- ¹ H (C ₆ D ₆) de 2a	RMN- ¹ H (C ₆ D ₆) de 2b
 <p>2</p>	-0,14 (s, 3H, SiMe ₂)	0,05 (s, 6H, SiMe ₂)
	-0,01 (s, 3H, SiMe ₂)	0,07 (s, 6H, SiMe ₂)
	0,26 (s, 3H, SiMe ₂)	0,66 (s _a , 1H, NH)
	0,36 (s, 3H, SiMe ₂)	1,15 (s, 9H, ^t Bu)
	0,60 (s _a , 1H, NH)	1,74 (d, ³ J=8,1 Hz, 2H, SiCH ₂)
	1,08 (s, 9H, ^t Bu)	4,93 (m, 2H, CH=CH ₂)
	1,45 (m, 2H, SiCH ₂)	5,88 (m, 1H, CH=CH ₂)
	3,23 (m, 1H, CpH)	6,46 (m, 2H, C ₅ H ₄)
	4,93 (m, 2H, CH=CH ₂)	6,72 (m, 2H, C ₅ H ₄)
	5,69 (m, 1H, CH=CH ₂)	
	6,60 (m, 1H, C ₅ H ₄)	
	6,81 (m, 1H, C ₅ H ₄)	
	6,89 (m, 1H, C ₅ H ₄)	

Tabla I.4.: Datos de RMN (δ en ppm) para el compuesto **3**.

Compuesto	RMN- ¹ H (C ₆ D ₆) de 3a	RMN- ¹ H (C ₆ D ₆) de 3b
 <p>R = 2,6-Me₂C₆H₃</p> <p>3</p>	-0,20 (s, 3H, SiMe ₂)	0,05 (s, 3H, SiMe ₂)
	0,01 (s, 3H, SiMe ₂)	0,10 (s, 3H, SiMe ₂)
	0,14 (s, 3H, SiMe ₂)	0,23 (s, 3H, SiMe ₂)
	0,34 (s, 3H, SiMe ₂)	0,28 (s, 3H, SiMe ₂)
	1,39 (m, 2H, SiCH ₂)	1,70 (m, 2H, SiCH ₂)
	2,15 (s, 6H, Me ₂ C ₆ H ₃)	2,22 (s, 6H, Me ₂ C ₆ H ₃)
	2,54 (sa, 1H, NH)	2,54 (sa, 1H, NH)
	3,07 (m, 1H, CpH)	2,92 (m, 1H, CpH)
	4,92 (m, 2H, CH=CH ₂)	4,92 (m, 2H, CH=CH ₂)
	5,68 (m, 1H, CH=CH ₂)	5,68 (m, 1H, CH=CH ₂)
	6,40-7,00 (C ₅ H ₄ y C ₆ H ₃)	6,40-7,00 (C ₅ H ₄ y C ₆ H ₃)

I.2.3. Síntesis de las sales dilitiadas **4** y **5**.

La doble desprotonación de los ligandos precursores **2** y **3** con dos equivalentes de LiⁿBu en éter etílico a -78°C conduce a la formación de las sales dilitiadas [Li₂{1-SiMe₂N^tBu-3-SiMe₂(CH₂CH=CH₂)C₅H₃}] **4**, como un sólido blanco, y [Li₂{1-SiMe₂N(2,6-Me₂C₆H₃)-3-SiMe₂(CH₂CH=CH₂)C₅H₃}] **5**, como un sólido amarillo.

Esquema I.7.: Síntesis de las sales dilitiadas **4** y **5**.

Estos compuestos al ser bastante inestables son difíciles de manipular y por tanto su identificación mediante análisis elemental no ha sido posible. Únicamente se ha registrado el espectro de RMN-¹H debido a la inestabilidad de dichas especies en disolución. A pesar de ser sensibles al

aire y a la humedad, se pueden conservar inalterados en estado sólido durante algún tiempo en atmósfera inerte.

La formación de estos compuestos queda avalada por las reacciones posteriores con los correspondientes haluros metálicos y por la obtención de los productos deseados con buenos rendimientos.

1.2.4. Caracterización de los derivados 4 y 5 por espectroscopia de RMN.

Los espectros RMN- ^1H de los compuestos **4** y **5** (págs. 178-179) se realizaron en una mezcla de $\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ con una proporción 0,8:0,2.

Dichos espectros muestran la presencia de un solo isómero, para el que se observan dos singletes correspondientes a las dos parejas de metilos de los dos grupos sililo, que aparecen solapadas a pesar de su carácter diastereotópico, y el juego de señales típico del sistema alilo. En este caso los protones del grupo metileno SiCH_2 son diastereotópicos y aparecen como un multiplete a δ 1,83 (**4**) y δ 1,85 (**5**). Además, el espectro del compuesto **4** presenta un singlete a campo alto para el grupo *tert*-butilo y un sistema de espín ABC para los protones del anillo ciclopentadienilo.

En el compuesto **5** aparece un singlete a δ 2,74 asignado al grupo metilarilo del fragmento amido $[\text{N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)]$ y a campo bajo se pueden observar las señales correspondientes a los hidrógenos del anillo fenilo, que aparecen a desplazamientos mayores que los del anillo ciclopentadienilo.

Tabla I.5.: Datos de RMN (δ en ppm) para el compuesto 4.

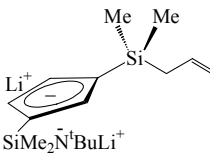
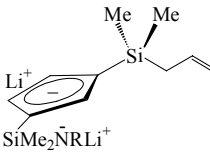
Compuesto	RMN- ¹ H (C ₆ D ₆ /C ₅ D ₅ N)
 <p style="text-align: center;">4</p>	0,30 (s, 6H, SiMe ₂)
	0,46 (s, 6H, SiMe ₂)
	1,18 (s, 9H, ^t Bu)
	1,83 (m, 2H, SiCH ₂)
	4,89 (m, 2H, CH=CH ₂)
	6,05 (m, 1H, CH=CH ₂)
	6,65 (m, 1H, C ₅ H ₃)
	6,80 (m, 1H, C ₅ H ₃)
	6,90 (m, 1H, C ₅ H ₃)

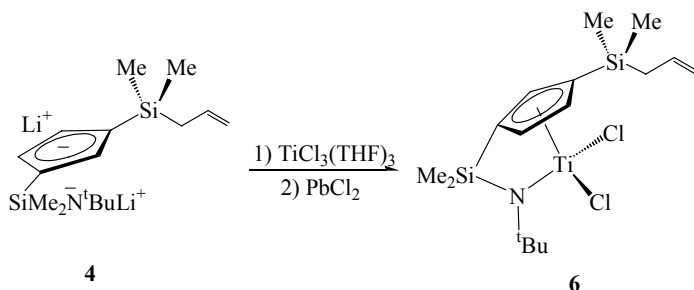
Tabla I.6.: Datos de RMN (δ en ppm) para el compuesto 5.

Compuesto	RMN- ¹ H (C ₆ D ₆ /C ₅ D ₅ N)
 <p style="text-align: center;">5</p> <p>R = 2,6-Me₂C₆H₃</p>	0,31 (s, 6H, SiMe ₂)
	0,57 (s, 6H, SiMe ₂)
	1,85 (m, 2H, SiCH ₂)
	2,74 (s, 6H, Me ₂ C ₆ H ₃)
	4,90 (m, 2H, CH=CH ₂)
	6,05 (m, 1H, CH=CH ₂)
	6,86 (m, 1H, C ₅ H ₃)
	6,89 (m, 1H, C ₅ H ₃)
	7,10 (m, 1H, C ₅ H ₃)
	7,11 (m, 1H, p-C ₆ H ₃)
	7,49 (m, 2H, m-C ₆ H ₃)

1.2.5. Síntesis de los complejos dicloro [(1-alildimetilsilil)(3-^tbutil- η -amidodimetilsilil)]- η^5 -ciclopentadienilo de titanio, circonio y hafnio 6-8.

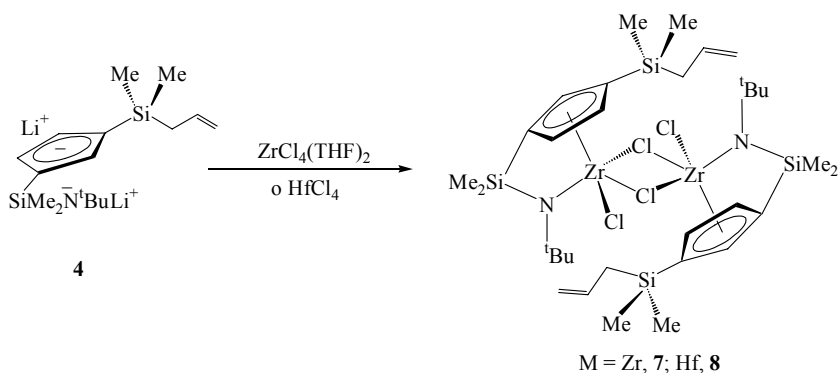
La reacción de la sal dilitiada **4** con un equivalente de TiCl₃(THF)₃ en THF, conduce a la formación de una especie intermedia de Ti(III) que posteriormente es oxidada a Ti(IV) mediante tratamiento con un equivalente de PbCl₂, obteniéndose el derivado [Ti{ η^5 -C₅H₃(SiMe₂- η^1 -N^tBu)[SiMe₂(CH₂CH=CH₂)]Cl₂] **6**. Este compuesto se aísla como un

aceite de color negro, después de eliminar el LiCl y el Pb metálico que se forman en la reacción.



Esquema I.8.: Síntesis del complejo 6.

La misma reacción de **4** con un equivalente de $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$ o HfCl_4 en tolueno a -78°C , conduce a la formación de $[\text{MCl}(\mu\text{-Cl})\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-NtBu})[\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]\}_2]$ ($\text{M} = \text{Zr}$ **7**, Hf **8**), que se aíslan con altos rendimientos como un sólido cristalino de color amarillo **7** y como un aceite de color naranja **8** respectivamente, tras eliminar por filtración el LiCl formado.



Esquema I.9.: Síntesis de los complejos 7 y 8.

Los compuestos sintetizados presentan una alta solubilidad en los disolventes orgánicos de uso común. Son especies inestables en atmósfera ordinaria, pero pueden almacenarse en caja seca durante varios meses.

De acuerdo con los datos estructurales que se presentan más adelante, el complejo de titanio **6** se formula en el Esquema I.8 como una especie monómera, mientras que los de circonio **7** y hafnio **8** se representan en el Esquema I.9 como especies dinucleares en estado sólido.

1.2.6. Caracterización estructural de los complejos 6-8 por espectroscopia de RMN.

Los complejos **6-8** se caracterizaron por análisis elemental de carbono, hidrógeno y nitrógeno, y por espectroscopia de RMN- ^1H y ^{13}C . En las Tablas I.7-I.9 se recogen los datos de RMN- ^1H y ^{13}C de dichos compuestos, junto con las asignaciones realizadas.

En los espectros de RMN- ^1H suelen observarse cuatro singletes a campo alto para los grupos metilo unidos a silicio, que en ocasiones pueden aparecer superpuestos, y a campo bajo un sistema de espín ABC para los hidrógenos del anillo.

Las señales atribuidas a los grupos metilo unidos al átomo de silicio que se encuentra formando parte del puente, son las que aparecen a campo más bajo entre δ 0,55-0,62, mientras que los otros dos grupos metilo del fragmento alilsililo se observan entre δ 0,32-0,34. La señal correspondiente al grupo *terc*-butilo aparece como un singlete entre δ 1,31-1,44. Todos los complejos presentan las señales típicas del sustituyente alilo, que constan de un multiplete a δ 1,77-1,78 para los protones diastereotópicos del grupo SiCH_2 , un multiplete entre δ 4,86-4,89 correspondiente a las señales superpuestas de los protones olefínicos externos y otro multiplete en el rango de δ 5,74-5,78 para el protón olefínico interno.

El comportamiento observado en los espectros de RMN- ^1H de los derivados **6-8** (págs. 179-180), permite proponer que los tres complejos

presentan en disolución la misma estructura mononuclear que ha sido determinada por difracción de rayos-X para análogos derivados de titanio en estado sólido. Se trata de moléculas asimétricas debido al carácter quiral impuesto por la cara enantiotópica del anillo 1,3-disililciclopentadienilo. Sin embargo, este comportamiento espectral sería también compatible con una estructura dímica, procedente de la formación de dos puentes de cloro entre dos unidades mononucleares, como se ha encontrado para el complejo de circonio en estado sólido y que será discutido más adelante. En ambos casos existen dos átomos de cloro no equivalentes, uno de los cuales se sitúa debajo del sustituyente alildimetilsililo del anillo ciclopentadienilo en la estructura mononuclear o es el ligando terminal en el compuesto dinuclear, como se ha representado para los complejos **7** y **8** en el Esquema I.9.

Los espectros de RMN- ^{13}C de los complejos **6-8**, avalan la asignación estructural hecha con los datos de RMN- ^1H , presentando cuatro señales para los grupos metilo unidos a silicio y cinco señales correspondientes a los átomos de carbono del anillo (en ocasiones aparecen solapadas). Además, se observan tres resonancias para el grupo alilo, una a campo alto en torno a δ 24,0, debida al carbono metilénico del grupo SiCH_2 y dos a campo bajo alrededor de δ 114,0 y δ 134,0 correspondientes a los carbonos olefínicos. El grupo *terc*-butilo presenta dos señales, una a δ 32,2-33,2 correspondiente a los carbonos metílicos y otra a campo más bajo entre δ 55,6-64,2 para el carbono cuaternario. Esta última señal en el compuesto precursor **2** aparece a campo más alto, δ 49,4, que cuando el átomo de nitrógeno está coordinado al centro metálico.

La diferencia de desplazamiento químico entre las dos señales $\Delta\delta[\text{C}_{\text{terc}}(^t\text{Bu})-\text{C}_{\text{Me}}(^t\text{Bu})]^{50-52}$ proporciona información sobre el carácter dador- π del grupo *terc*-butilamido, puesto que un aumento de $\Delta\delta$ corresponde a una mayor contribución π del ligando amido. Así se observa, que el complejo de titanio presenta un valor de $\Delta\delta = 32,0$ mientras que los complejos de circonio y hafnio presentan valores de $\Delta\delta = 24,7$ y $\Delta\delta = 22,4$

respectivamente. De estos valores se deduce que el compuesto de titanio es el que posee una mayor contribución π del grupo *terc*-butilamido debido a su mayor carácter ácido.

Uno de los datos más relevantes en este tipo de complejos es el valor de desplazamiento químico de uno de los *Cipso* del anillo, que aparece a campo más alto⁵³ que los restantes carbonos del anillo, δ 111,8-112,6. Este comportamiento es debido a la rigidez impuesta por el puente Cp-Si-N-M, que provoca una migración de densidad electrónica del anillo hacia ese *Cipso*, desplazando la señal a campo más alto. Además, este dato indica una disposición quelato para el ligando ciclopentadienilamido.

Tabla I.7.: Datos de RMN (δ en ppm) para el compuesto 6.

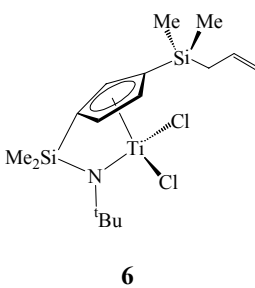
Compuesto	RMN- ¹ H (CDCl ₃)	RMN- ¹³ C (CDCl ₃)
 <p>6</p>	0,32(s, 3H, SiMe ₂)	-3,4 (SiMe ₂)
	0,34 (s, 3H, SiMe ₂)	-3,0 (SiMe ₂)
	0,60 (s, 3H, SiMe ₂)	0,1 (SiMe ₂)
	0,62 (s, 3H, SiMe ₂)	0,7 (SiMe ₂)
	1,44 (s, 9H, ^t Bu)	24,0 (SiCH ₂)
	1,78 (m, 2H, SiCH ₂)	32,2 (^t Bu)
	4,89 (m, 2H, CH=CH ₂)	64,2 (C _{ipso} , ^t Bu)
	5,78 (m, 1H, CH=CH ₂)	112,6 (C _{ipso} , C ₅ H ₃)
	6,47 (m, 1H, C ₅ H ₃)	114,0 (CH=CH ₂)
	6,60 (m, 1H, C ₅ H ₃)	129,5, 131,3, 132,6 (C ₅ H ₃)
	7,17 (m, 1H, C ₅ H ₃)	134,0 (CH=CH ₂)
		139,6 (C _{ipso} , C ₅ H ₃)

Tabla I.8.: Datos de RMN (δ en ppm) para el compuesto 7.

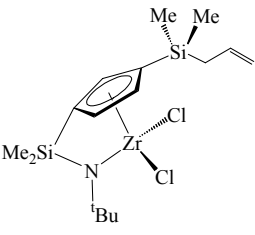
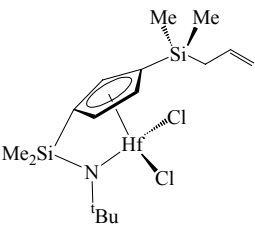
Compuesto	RMN- ¹ H (CDCl ₃)	RMN- ¹³ C (CDCl ₃)
 <p>7</p>	0,33 (s, 6H, SiMe ₂)	-3,6 (SiMe ₂)
	0,55 (s, 6H, SiMe ₂)	-3,3 (SiMe ₂)
	1,37 (s, 9H, ^t Bu)	0,5 (SiMe ₂)
	1,77 (m, 2H, SiCH ₂)	0,9 (SiMe ₂)
	4,86 (m, 2H, CH=CH ₂)	23,7 (SiCH ₂)
	5,74 (m, 1H, CH=CH ₂)	32,5 (^t Bu)
	6,44 (m, 1H, C ₅ H ₃)	57,1 (C _{ipso} , ^t Bu)
	6,58 (m, 1H, C ₅ H ₃)	111,9 (C _{ipso} , C ₅ H ₃)
	7,02 (m, 1H, C ₅ H ₃)	113,7 (CH=CH ₂)
		126,1, 127,1 (C ₅ H ₃)
		132,9 (C _{ipso} , C ₅ H ₃)
		133,5 (CH=CH ₂)

Tabla I.9.: Datos de RMN (δ en ppm) para el compuesto 8.

Compuesto	RMN- ¹ H (CDCl ₃)	RMN- ¹³ C (CDCl ₃)
 <p>8</p>	0,32 (s, 3H, SiMe ₂)	-3,6 (SiMe ₂)
	0,33 (s, 3H, SiMe ₂)	-3,3 (SiMe ₂)
	0,56 (s, 6H, SiMe ₂)	0,8 (SiMe ₂)
	1,31 (s, 9H, ^t Bu)	1,2 (SiMe ₂)
	1,77 (m, 2H, SiCH ₂)	23,7 (SiCH ₂)
	4,89 (m, 2H, CH=CH ₂)	33,2 (^t Bu)
	5,77 (m, 1H, CH=CH ₂)	55,6 (C _{ipso} , ^t Bu)
	6,35 (m, 1H, C ₅ H ₃)	111,8 (C _{ipso} , C ₅ H ₃)
	6,49 (m, 1H, C ₅ H ₃)	113,7 (CH=CH ₂)
	6,97 (m, 1H, C ₅ H ₃)	124,5, 125,6, 126,0 (C ₅ H ₃)
		131,6 (C _{ipso} , C ₅ H ₃)
		133,5 (CH=CH ₂)

I.2.7. Estudio por difracción de rayos-X del complejo [ZrCl(μ -Cl)]{ η^5 -C₅H₃(SiMe₂- η^1 -N^tBu)[SiMe₂(CH₂CH=CH₂)]₂ 7.

Se obtuvieron monocristales válidos para el estudio por difracción de rayos-X de la estructura molecular del complejo de circonio 7, mediante enfriamiento a -35°C de una disolución saturada de esta sustancia en

hexano. Las distancias y ángulos de enlace más significativos se encuentran recogidos en la Tabla I.10.

La estructura cristalina presenta una molécula dinuclear, formada por dos unidades $[MCl(\mu-Cl)\{\eta^5-C_5H_3(SiMe_2-\eta^1-N^tBu)[SiMe_2(CH_2CH=CH_2)]\}]$ con un centro de simetría situado entre los dos átomos de cloro-puente. La geometría alrededor de cada átomo de Zr es esencialmente la de una pseudo-pirámide de base cuadrada definida por el centroide del anillo ciclopentadienilo que se encuentra ligeramente distorsionado (las distancias de enlace Zr-C se encuentran en torno 2,442(7) Å, mientras que la distancia Zr-Cg es 2,187(8) Å, siendo Cg el centroide del anillo), un átomo de nitrógeno del fragmento sililamido (Zr-N = 2,042(6) Å), un átomo de cloro terminal (Zr-Cl(2) = 2,457(3) Å) y dos átomos de cloro puente (Zr-Cl(1) = 2,645(2) Å y Zr-Cl(1') = 2,653(2) Å).

La distancia de enlace Zr-N 2,042(6) Å, está comprendida dentro del intervalo típico (2,034-2,088 Å) encontrado para complejos amido puente de circonio con contribución de enlace π .^{16,24,27,54-59} Además, la suma de los ángulos alrededor del átomo de N es de 360,0°, lo que indica que la hibridación que presenta es sp^2 .

Estructuras similares de compuestos dímeros de circonio, con átomos de Cl puente y el fragmento ciclopentadienilsililamido ya han sido anteriormente publicadas.^{13,32,55,60} El complejo **7** muestra unas distancias de enlace Zr-Cl puente prácticamente iguales y son significativamente más largas que las distancias de enlace Zr-Cl terminales, además estas últimas se encuentran en el intervalo de 2,432-2,529 Å observado para complejos similares.

Un estudio más detallado de las distancias de enlace del átomo de circonio a cada uno de los átomos de carbono del anillo, muestra una pequeña pero sistemática reducción de distancias desde los carbonos periféricos hasta el carbono *ipso*. Esta disminución de las distancias es debida a la deformación que provoca el sistema puente en el anillo ciclopentadienilo.⁶¹ Este comportamiento está también avalado por la

distorsión piramidal del átomo C1, como muestra la suma de sus ángulos ($350,8^\circ$), al igual que ocurre en otros complejos cloro-sililamidociclopentadienilo.^{16,24,27,51-56} También se observa una distorsión en el anillo inducida por el sustituyente sililo, con una distancia más larga Zr-C4 $2,557(8) \text{ \AA}$ ⁶² y una ligera piramidalización alrededor del átomo C4 ($359,3^\circ$). Los átomos de Si1 y Si2 se encuentran fuera del plano del Cp a $0,845(2)$ y $0,250(3) \text{ \AA}$ respectivamente.

La presencia del puente SiMe_2 produce una importante reducción en el ángulo $\text{Cp(g)}\text{-M-N}$, aunque los valores más pequeños se han observado en sistemas con el fragmento CHR como puente ($95,6^\circ$).⁶¹ El ángulo de enlace $\text{Cp(g)}\text{-Zr-N}$ es de $100,3(3)^\circ$, encontrándose dentro del rango esperado ($99,6\text{-}110,5^\circ$) para este tipo de complejos.²⁷

La distancia anormalmente corta correspondiente al doble enlace del grupo alilo, comparada con los datos encontrados para otras estructuras que se presentan en esta Memoria, es consecuencia de la imprecisión que provoca un problema de desorden encontrado en la resolución del fragmento alilo.

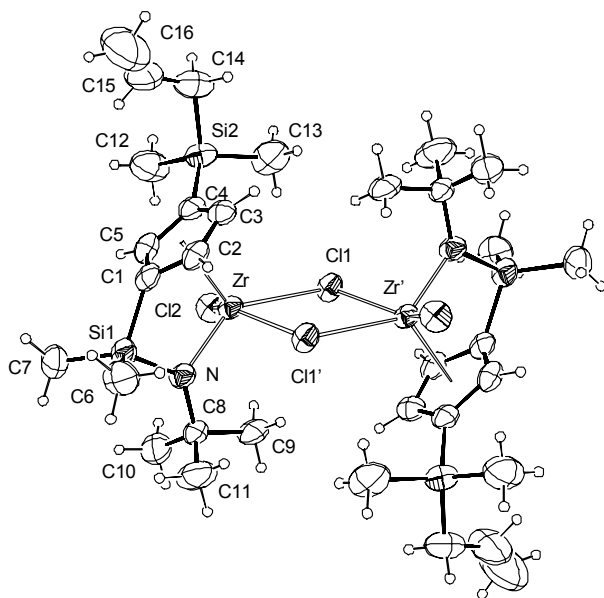


Figura I.2.: Estructura molecular del complejo 7.

Tabla I.10.: Selección de distancias (Å) y ángulos (°) de enlace de 7.

Distancias de enlace			
Zr-Cl(1)	2,645(2)	N-Si(1)	1,743(6)
Zr-Cl(1')	2,653(2)	C(1)-Si(1)	1,872(9)
Zr-Cl(2)	2,457(3)	C(4)-Si(2)	1,890(9)
Zr-C(1)	2,442(7)	Si(2)-C(14)	1,894(10)
Zr-C(2)	2,474(8)	C(1)-C(2)	1,418(12)
Zr-C(3)	2,554(8)	C(1)-C(5)	1,393(13)
Zr-C(4)	2,557(8)	C(2)-C(3)	1,416(12)
Zr-C(5)	2,458(8)	C(3)-C(4)	1,411(12)
Zr-Cg ^a	2,187(8)	C(4)-C(5)	1,447(12)
Zr-N	2,042(6)	C(14)-C(15)	1,493(21)
N-C(8)	1,492(9)	C(15)-C(16)	1,053(30)

Ángulos de enlace			
Cl(1)-Zr-Cl(1')	72,3(1)	C(8)-N-Si(1)	128,9(5)
Cl(1)-Zr-Cl(2)	80,8(1)	C(8)-N-Zr	123,0(5)
Cl(2)-Zr-Cl(1')	145,4(1)	Si(1)-N-Zr	108,1(3)
Cl(1)-Zr-Cg	120,4(2)	N-Zr-Cg	100,3(3)
Cl(2)-Zr-Cg	107,9(2)	N-Zr-Cl(2)	96,6(2)
Cg-Zr-Cl(1')	104,4(2)	N-Zr-Cl(1)	138,2(2)
C(1)-Si(1)-N	91,9(3)	N-Zr-Cl(1')	89,6(2)

^a Cg es el centroide del anillo ciclopentadienilo.

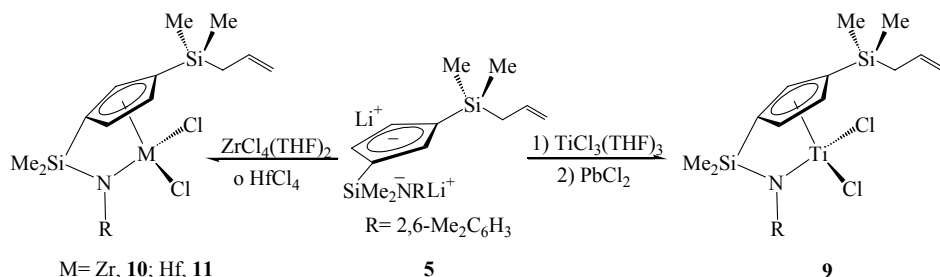
1.2.8. Síntesis de los complejos dicloro [(1-alildimetilsilil)-3-(2,6-dimetilfenil)- η -amidodimetilsilil]- η^5 -ciclopentadienilo de titanio, circonio y hafnio 9-11.

Debido a la baja cristalinidad que presentan los complejos que contienen los ligandos sililamido derivados de la *tert*-butilamina, se consideró oportuno sustituirlos por derivados de la 2,6-dimetilanilina, con los que otros autores han conseguido una mayor cristalinidad de los productos resultantes.⁶³

Cuando $[\text{Li}_2\{1\text{-SiMe}_2\text{N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{-}3\text{-SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{C}_5\text{H}_3\}]$ **5** se trata con $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ en THF a -78°C y posteriormente se oxida con PbCl_2 , se obtiene el compuesto $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3[\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)][\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]\}\text{Cl}_2]$ **9** como un sólido cristalino de color amarillo, cuya estructura ha podido ser estudiada por difracción de rayos-X.

La adición de un equivalente de la sal diluida **5** sobre $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$ en tolueno a baja temperatura, conduce a la formación del derivado $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3[\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)][\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]\}\text{Cl}_2]$ **10**, como un sólido aceitoso de color amarillo, tras eliminar el LiCl del medio por filtración.

De igual manera, cuando se trata el HfCl_4 con un equivalente del complejo **5** en tolueno a temperatura ambiente durante 16 horas, se obtiene $[\text{Hf}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3[\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N(2,6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)]\text{[SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH=CH}_2)]\}\text{Cl}_2]$ **11**, como un sólido de color blanco.



Esquema I.10.: Síntesis de los complejos **9**, **10** y **11**.

Los compuestos sintetizados son solubles en los disolventes orgánicos de uso común. Son muy inestables al aire y a trazas de humedad, por lo que es necesario conservarlos en atmósfera inerte. Dichos complejos no pueden almacenarse durante periodos de tiempo prolongados porque, incluso en la caja seca, se descomponen fácilmente con liberación de amina. Debido a su alta inestabilidad y bajos rendimientos (< 30%), estos compuestos no se han empleado en estudios posteriores.

1.2.9. Caracterización estructural de los compuestos 9-11 por espectroscopia de RMN.

Los compuestos anteriormente descritos han sido caracterizados por análisis elemental y espectroscopia de $\text{RMN-}^1\text{H}$ y ^{13}C . En las Tablas I.11-I.13 se recogen los datos de $\text{RMN-}^1\text{H}$ y ^{13}C de dichos compuestos, junto con las asignaciones realizadas.

Los complejos **9-11**, al igual que los compuestos silil(^tbutilamido) **6-8** anteriormente descritos, son moléculas asimétricas. Por esta razón, en los

espectros de RMN- ^1H (págs. 181-182) se observa un sistema de espín ABC para los tres hidrógenos no equivalentes del anillo ciclopentadienilo, así como la presencia a campo alto de cuatro singletes (que ocasionalmente pueden aparecer superpuestos) que corresponden a los cuatro grupos metilo unidos a silicio y otros dos singletes atribuidos a los metilos del fragmento fenil-amido $\text{N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ en torno a δ 2,00. Las señales típicas del grupo alilo se observan como un multiplete para los protones no equivalentes del grupo metileno SiCH_2 , un multiplete para los hidrógenos terminales y otro para el hidrógeno interno de la olefina.

Con respecto a los espectros de RMN- ^{13}C , normalmente se observa la presencia de cinco señales para los átomos de carbono inequivalentes del anillo ciclopentadienilo y otras seis para los carbonos aromáticos del grupo arilamido, pero en algún caso pueden aparecer solapadas. La asimetría de la molécula queda también patente por la aparición a campo alto de dos singletes asignados a los grupos metilo del fragmento arilamido y cuatro para los unidos al átomo de silicio. A campo bajo se observan las señales características del sistema olefinico del grupo alilo.

En los espectros de RMN- ^1H y ^{13}C del complejo de circonio **10**, se observa la presencia de tetrahidrofurano coordinado, que se puede justificar como consecuencia de la mayor deficiencia electrónica del centro metálico, provocada por una menor basicidad de la amina aromática empleada. La coordinación de esta molécula de tetrahidrofurano al centro metálico, podría justificar el desplazamiento a campo alto de las señales del grupo SiMe_2 puente con respecto a los complejos de titanio **9** y hafnio **10**.

Como se ha discutido anteriormente para los derivados **7** y **8**, los espectros de RMN de los complejos **10** y **11** son compatibles con la presencia en disolución de estructuras mono o dinucleares. La ausencia de monocristales adecuados para un estudio detallado por difracción de rayos-X de dichos compuestos no permite excluir ninguna de las estructuras, aunque en el Esquema I.10 y las Tablas I.12-I.13 se representen como especies mononucleares. No obstante, de acuerdo con lo que es conocido

para este tipo de complejos, aunque pudieran presentar estructuras dinucleares en estado sólido, sería de esperar la presencia de especies mononucleares en disolución, especialmente en disolventes dadores.

Tabla I.11.: Datos de RMN (δ en ppm) para el compuesto **9**.

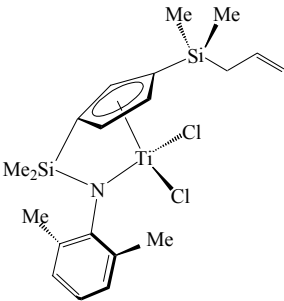
Compuesto	RMN- ¹ H (CDCl ₃)	RMN- ¹³ C (CDCl ₃)
 <p style="text-align: center;">9</p>	0,35(s, 3H, SiMe ₂)	-2,9 (SiMe ₂)
	0,39 (s, 3H, SiMe ₂)	-2,6 (SiMe ₂)
	0,55 (s, 3H, SiMe ₂)	-0,2 (SiMe ₂)
	0,58 (s, 3H, SiMe ₂)	-0,1 (SiMe ₂)
	1,80 (m, 2H, SiCH ₂)	20,1 (Me ₂ C ₆ H ₃)
	1,99 (s, 3H, Me ₂ C ₆ H ₃)	20,2 (Me ₂ C ₆ H ₃)
	2,04 (s, 3H, Me ₂ C ₆ H ₃)	24,4 (SiCH ₂)
	4,90 (m, 2H, CH=CH ₂)	114,6 (CH=CH ₂)
	5,77 (m, 1H, CH=CH ₂)	115,3 (C _{ipso} , C ₅ H ₃)
	6,74 (m, 1H, C ₅ H ₃)	126,3, 129,2, 129,3 (C ₅ H ₃)
	6,88 (m, 1H, C ₅ H ₃)	129,9, 130,2, 130,5, 131,7,
	7,00 (m, 1H, C ₅ H ₃)	131,9 (C ₆ H ₃)
	6,90-7,10 (m, 3H, C ₆ H ₅)	134,3 (CH=CH ₂)
		139,6 (C _{ipso} , C ₅ H ₃)
		148,3 (C _{ipso} , C ₆ H ₃)

Tabla I.12.: Datos de RMN (δ en ppm) para el compuesto **10**.

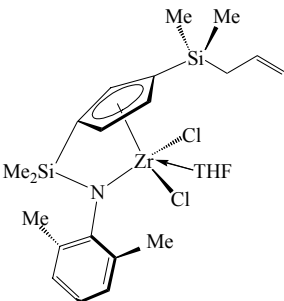
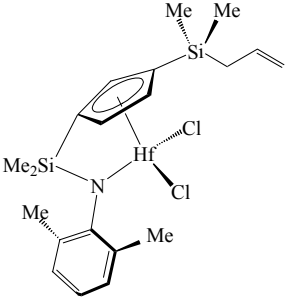
Compuesto	RMN- ¹ H (CDCl ₃)	RMN- ¹³ C (CDCl ₃)
 <p style="text-align: center;">10</p>	-0,04 (s, 3H, SiMe ₂)	-2,7 (SiMe ₂)
	0,12 (s, 3H, SiMe ₂)	-2,6 (SiMe ₂)
	0,38 (s, 3H, SiMe ₂)	-0,4 (SiMe ₂)
	0,39 (s, 3H, SiMe ₂)	0,2 (SiMe ₂)
	1,52 (m, 2H, SiCH ₂)	20,3 (Me ₂ C ₆ H ₃)
	1,80 (t, 4H, THF)	20,6 (Me ₂ C ₆ H ₃)
	2,10 (s, 3H, Me ₂ C ₆ H ₃)	24,8 (SiCH ₂)
	2,24 (s, 3H, Me ₂ C ₆ H ₃)	25,3 (THF)
	3,70 (t, 4H, THF)	68,5 (THF)
	4,78 (m, 2H, CH=CH ₂)	113,2 (CH=CH ₂)
	5,61 (m, 1H, CH=CH ₂)	116,7 (C _{ipso} , C ₅ H ₃)
	6,50 (m, 1H, C ₅ H ₃)	122,4, 124,2, 127,8 (C ₅ H ₃)
	6,77 (m, 1H, C ₅ H ₃)	127,8, 129,8, 130,0, 130,7,
	6,83 (m, 1H, C ₅ H ₃)	132,4 (C ₆ H ₃)
	6,70-7,00 (m, 3H, C ₆ H ₃)	134,2 (C _{ipso} , C ₅ H ₃)
		134,9 (CH=CH ₂)
		151,2 (C _{ipso} , C ₆ H ₃)

Tabla I.13.: Datos de RMN (δ en ppm) para el compuesto **11**.

Compuesto	RMN- ¹ H (CDCl ₃)	RMN- ¹³ C (CDCl ₃)
 <p style="text-align: center;">11</p>	0,36(s, 3H, SiMe ₂)	-3,0 (SiMe ₂)
	0,39 (s, 3H, SiMe ₂)	-2,7 (SiMe ₂)
	0,51 (s, 3H, SiMe ₂)	0,1 (SiMe ₂)
	0,55 (s, 3H, SiMe ₂)	0,3 (SiMe ₂)
	1,80 (m, 2H, SiCH ₂)	19,6 (Me ₂ C ₆ H ₃)
	2,11 (s, 3H, Me ₂ C ₆ H ₃)	19,7 (Me ₂ C ₆ H ₃)
	2,14 (s, 3H, Me ₂ C ₆ H ₃)	24,2 (SiCH ₂)
	4,88 (m, 2H, CH=CH ₂)	114,3 (CH=CH ₂)
	5,77 (m, 1H, CH=CH ₂)	117,9 (C _{ipso} , C ₅ H ₃)
	6,64 (m, 1H, C ₅ H ₃)	123,9, 125,6, 125,8 (C ₅ H ₃)
	6,80 (m, 1H, C ₅ H ₃)	126,6-128,6 (C ₆ H ₃)
	7,07 (m, 1H, C ₅ H ₃)	131,9 (C _{ipso} , C ₅ H ₃)
	6,82-7,02 (m, 3H, C ₆ H ₅)	133,7 (CH=CH ₂)
		142,5 (C _{ipso} , C ₆ H ₃)

I.2.10. Estudio por difracción de rayos-X del complejo [Ti{ η^5 -C₅H₃}[SiMe₂- η^1 -N(2,6-Me₂C₆H₃)]/[SiMe₂(CH₂CH=CH₂)]Cl₂] **9**.

El enfriamiento a -35°C de una disolución saturada del complejo **9** en hexano permitió obtener monocristales adecuados para su estudio por difracción de rayos-X. En la Tabla I.14 se encuentran recogidos los valores de las distancias y ángulos de enlace más significativos.

La estructura molecular del complejo **9** corresponde a un monómero, en el que el átomo de titanio se encuentra en un entorno pseudo-tetraédrico definido por dos átomos de cloro, el centroide del anillo ciclopentadienilo y el nitrógeno del grupo η^1 -amido.

La distancia de enlace Ti-Cg 2,028(4) Å está comprendida en el intervalo encontrado para este tipo de derivados,²⁷ aunque es ligeramente más corta que las observadas para los compuestos amido no puenteados (C₅H₃)Ti[N(ⁱPr)₂]₂Cl₂ (2,035 Å) y (C₅Me₃)Ti[N(ⁱPr)₂]₂Cl₂ (2,077 Å).⁶⁴

La distancia de enlace Ti-N 1,912(3) Å se encuentra dentro del rango esperado⁶⁵ y es acorde con la interacción $\pi\pi$ - $d\pi$ entre el grupo amido y el centro metálico. Esta distancia es más larga que la observada para

complejos del tipo $(C_5R_5)Ti[N(^iPr)_2]Cl_2$ ($R = H$, 1,865(2) Å y $R = Me$, 1,865(5) Å). Esto es consecuencia del ligando quelato $[(C_5R_4)SiMe_2(N^tBu)]^{2-}$, que dificulta el solapamiento entre el orbital p del átomo de nitrógeno con el orbital d vacío de simetría adecuada del centro metálico. Este aumento de distancia en el enlace Ti-N de los complejos η^5 -ciclopentadienil-silil- η^1 -amido conlleva a su vez una disminución en los enlaces Ti-Cl.²⁷

La suma de los ángulos alrededor del átomo de nitrógeno es de 360,0°, lo que indica una hibridación sp^2 y por tanto avala la formulación de estos compuestos como especies de 14 electrones.

Las distancias de enlace desde el átomo de titanio a cada uno de los carbonos del anillo, presentan un mínimo en la distancia correspondiente al Ti-*Cipso* (Ti-C(1) 2,322(4) Å), provocada por el puente $SiMe_2$, y un máximo en la distancia Ti-Csililo (Ti-C(4) 2,417(4) Å), debida al sustituyente sililo. La suma de los ángulos de enlace alrededor del átomo de carbono C1 (348,0°) muestra la distorsión piramidal del mismo, al igual que ocurre en el complejo ciclopentadienilo de titanio con doble puente sililamido.³⁹

Las distancias correspondientes al grupo alilo, C(18)-C(19) 1,452(26) Å y C(19)-C(20) 1,245(20) Å, son valores normales para un enlace sencillo y doble respectivamente.⁶²

El ángulo de enlace Cg-Ti-N es de 105,4°(2), encontrándose dentro del valor esperado para complejos de geometría forzada de Ti(IV).⁶⁶ Este ángulo es considerablemente menor que el correspondiente a los complejos ciclopentadienil-amido no puenteados, como $(C_5H_5)Ti[N(^iPr)_2]Cl_2$ ⁶⁴ cuyo ángulo es de 116,2°, e inferior al ángulo observado en los complejos diamido $[Ti\{N(SiMe_3)_2\}_2(CH_2Ph)_2]$ ($\Theta = 120,6^\circ$),⁶⁷ así como al ángulo Cg-Ti-Cg en $[\{\mu-SiMe_2(\eta^5-C_5H_4)_2\}TiCl_2]$ ($\Theta = 128,7^\circ$).⁵³ El valor de este ángulo también se puede ver influenciado por el sustituyente del grupo amido, así en los compuestos $[(C_5H_4)SiMe_2(NR')]TiCl_2$ ($R' = ^tBu$, $\Theta =$

107,6 ° y $R' = 2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$, $\Theta = 105,1^\circ$)⁶⁵ se produce un aumento en el ángulo por la presencia de un grupo ^tBu más voluminoso.

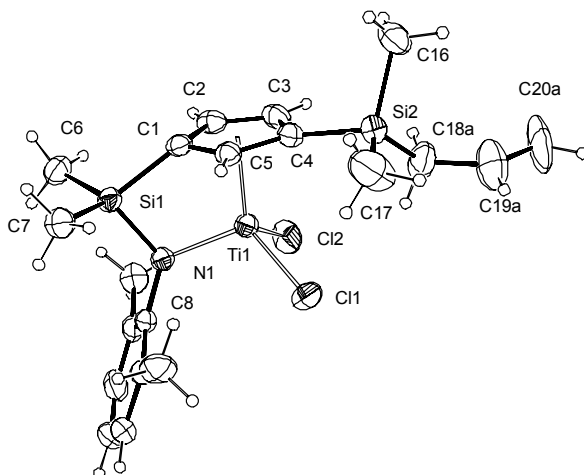


Figura I.3.: Estructura molecular del complejo **9**.

Tabla I.14.: Selección de distancias (Å) y ángulos (°) de enlace de **9**.

Distancias de enlace			
Ti-Cl(1)	2,262(2)	Ti-N	1,912(3)
Ti-Cl(2)	2,255(2)	N-Si(1)	1,756(3)
Ti-C(1)	2,322(4)	C(1)-C(2)	1,427(5)
Ti-C(2)	2,347(4)	C(1)-C(5)	1,403(5)
Ti-C(3)	2,390(4)	C(2)-C(3)	1,407(6)
Ti-C(4)	2,417(4)	C(3)-C(4)	1,414(6)
Ti-C(5)	2,314(4)	C(4)-C(5)	1,423(4)
Ti-Cg ^a	2,028(4)	C(18)-C(19)	1,452(26)
		C(19)-C(20)	1,245(20)

Ángulos de enlace			
Cl(1)-Ti-Cl(2)	101,5(1)	C(8)-N-Si(1)	126,3(2)
C(1)-Si(1)-N	89,7(2)	C(8)-N-Ti	126,2(3)
Cg-Ti-Cl(1)	117,9(1)	Si(1)-N-Ti	107,5(2)
Cg-Ti-Cl(2)	117,0(1)	N-Ti-Cg	105,4(2)

^a Cg es el centroide del anillo ciclopentadienilo.

I.3. Referencias bibliográficas.

- (1) Maksimova, L. N.; Koshutin, V. J.; Smironov, V. A. *Zh. Obshch. Khim.* **1973**, 43, 1198.
- (2) Barton, T. J.; Burns, G. T. *Tetrahedron Lett.* **1981**, 22, 7.
- (3) Cuenca, T.; Royo, P. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 195, 447.
- (4) Nickias, P. N.; Devore, D. D.; Wilson, D. R. (Dow). *PCT Int. Appl.* **1993**, WO 93/08199.
- (5) Abel, E. W.; Dunster, M. O. *J. Organomet. Chem.* **1971**, 33, 161.
- (6) Cotton, F. A.; Marks, T. J. *Inorg. Chem.* **1970**, 9, 2802-2804.
- (7) Mann, B. E. *Comprehensive Organometallic Chemistry* **1982**, vol. 3, 116.
- (8) Ustynyuk, Y. A.; Kisin, A. V.; Pribytkova, I. M.; Zenkin, A. A.; Antonova, N. D. *J. Organomet. Chem.* **1972**, 42, 47.
- (9) Jutzi, P. *Chem. Rev.* **1986**, 86, 983.
- (10) Piers, W. E.; Shapiro, P. J.; Bunel, E. E.; Bercaw, J. E. *Synlett* **1990**, 2, 74.
- (11) Shapiro, P. J.; Bunel, E. E.; Schaefer, W. P.; Bercaw, J. E. *Organometallics* **1990**, 9, 867.
- (12) Shapiro, P. J.; Cotter, W. D.; Schaefer, W. P.; Labinger, J. A.; Bercaw, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4623.
- (13) Stevens, J. C.; Timmers, F. J.; Wilson, D. R.; Schmidt, P. N.; Nickias, P. N.; Rosen, R. K.; Knight, G. W.; Lai, S. *Eur. Patent. Appl.* **EP 1991**, 416, 815 (Dow) (*Chem. Abstr.* 1991, 115, 93163).
- (14) Canich, J. M. *Eur. Patent. Appl.* **EP 1991**, 420, 436 (Exxon) (*Chem. Abstr.* 1991, 115, 184145).
- (15) Okuda, J. *Chem. Ber.* **1990**, 123, 1649.
- (16) Duplooy, K. E.; Moll, U.; Wocadlo, S.; Massa, W.; Okuda, J. *Organometallics* **1995**, 14, 3129.
- (17) Eberle, T.; Spaniol, T. P.; Okuda, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 237.
- (18) Alt, H. G.; Reb, A.; Milius, W.; Weis, A. *J. Organomet. Chem.* **2001**, 628, 169.
- (19) Amor, F.; Butt, A.; du Plooy, K. E.; Spaniol, T. P.; Okuda, J. *Organometallics* **1998**, 17, 5836.
- (20) Chen, Y. X.; Marks, T. J. *Organometallics* **1997**, 16, 3649.
- (21) Spence, R. E. V.; Piers, W. E. *Organometallics* **1995**, 14, 4617.
- (22) Okuda, J.; Schattenmann, F. J.; Wocadlo, S.; Massa, W. *Organometallics* **1995**, 14, 789.
- (23) McKnight, A. L.; Masood, M. A.; Waymouth, R. M.; Straus, D. A. *Organometallics* **1997**, 16, 2879.
- (24) Alt, H. G.; Föttinger, K.; Milius, W. *J. Organomet. Chem.* **1999**, 572, 21.
- (25) Amor, F.; Okuda, J. *J. Organomet. Chem.* **1996**, 520, 245.
- (26) Alt, H. G.; Reb, A.; Kundu, K. *J. Organomet. Chem.* **2001**, 628, 211.
- (27) Carpenetti, D. W.; Kloppenburg, L.; Kupec, J. T.; Petersen, J. L. *Organometallics* **1996**, 15, 1572.
- (28) McKnight, A. L.; Waymouth, R. M. *Chem. Rev.* **1998**, 98, 2587.
- (29) Devore, D. D. *Eur. Patent. Appl.* **1992**, WO O 514 828 A1.
- (30) Luinstra, G. A.; Teuben, J. H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1470.
- (31) Chandra, G.; Lappert, M. F. *J. Chem. Soc. A.* **1968**, 1940.
- (32) Hughes, A. K.; Meetsma, A.; Teuben, J. H. *Organometallics* **1993**, 12, 1936.
- (33) Herrmann, W. A.; Morawietz, M. J. A. *J. Organomet. Chem.* **1994**, 482, 169.
- (34) Lappert, M. F.; Power, P. B.; Sanger, A. R.; Srivastava, R. C. *Metal and Metalloid amines* **1980**, Ellis Horwood: Chichester, West Sussex, UK.

- (35) Guerin, F.; McConville, D. H.; Vittal, J. J. *Organometallics* **1996**, *15*, 5586.
- (36) Yoon, S. C.; Bae, B.-J.; Suh, I.-H.; Park, J. T. *Organometallics* **1999**, *18*, 2049.
- (37) Lee, B. Y.; Han, J. W.; Seo, H.; Lee, I. S.; Chung, Y. K. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *627*, 233.
- (38) Sudupe, M.; Cano, J.; Royo, P.; Herdtweck, E. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 3074.
- (39) Cano, J.; Royo, P.; Lanfrachi, M.; Pellinghelli, M. A.; Tiripicchio, A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 2495.
- (40) Wilkinson, G.; Stone, F. G. A.; Abel, E. W. **1982**, Vol. 3, Pergamon Press, NY. pp. 635.
- (41) Ciruelos, S.; Cuenca, T.; Gómez, R.; Gómez-Sal, P.; Manzanero, A.; Royo, P. *Organometallics* **1996**, *15*, 5577.
- (42) Royo, B.; Royo, P.; Cadenas, L. M. *Organometallics* **1998**, *17*, 293.
- (43) Gómez, R.; Gómez-Sal, P.; Martín, A.; Núñez, A.; del Real, P. A.; Royo, P. *Organometallics* **1998**, *17*, 93.
- (44) Ciruelos, S.; Sebastián, A.; Cuenca, T.; Gómez-Sal, P.; Manzanero, A.; Royo, P. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *604*, 103.
- (45) Jiménez, G.; Rodríguez, E.; Gómez-Sal, P.; Royo, P.; Cuenca, T. *Organometallics* **2001**, *20*, 2459.
- (46) Jiménez, G.; Royo, P.; Cuenca, T.; Herdtweck, E. *Organometallics* **2002**, *21*, 2189.
- (47) Galakhov, M. V.; Heinz, G.; Royo, P. *Chem. Commun.* **1998**, 17.
- (48) Cano, J.; Gómez-Sal, P.; Heinz, G.; Martínez, G.; Royo, P. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *345*, 15.
- (49) Nicolás, P.; Royo, P.; Galakhov, M. V.; Blacque, O.; Jacobsen, H.; Berke, H. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.* **2004**, 2943.
- (50) Nugent, W. A.; Haymore, B. L. *Coord. Chem. Rev.* **1980**, *31*, 123.
- (51) Wigley, D. E. *Prog. Inorg. Chem.* **1994**, *42*, 239.
- (52) Humpries, M. J.; Green, M. L. H.; Leech, M. A.; Gibson, V. C.; Jolly, M.; Williams, D. N.; Elsegood, M. R. J.; Clegg, W. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 4044.
- (53) Bajgur, C.; Tikkanen, W. R.; Petersen, J. L. *Inorganic Chemistry* **1985**, *24*, 2539.
- (54) Alt, H. G.; Föttinger, K.; Milius, W. J. *Organomet. Chem.* **1998**, *564*, 115.
- (55) Leung, W. P.; Song, F. Q.; Zhou, Z. Y.; Xue, F.; Mak, T. C. W. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *575*, 232.
- (56) Razavi, A.; Thewalt, U. J. *Organomet. Chem.* **2001**, *621*, 267.
- (57) Mu, Y.; Piers, W. E.; MacQuarrie, D. C.; Zaworotko, M. J. *Can. J. Chem.-Rev. Can. Chim.* **1996**, *74*, 1696.
- (58) Okuda, J.; Eberle, T.; Spaniol, T. P.; Piquet-Faure, V. J. *Organomet. Chem.* **1999**, *591*, 127.
- (59) Doufou, P.; Abboud, K. A.; Boncella, J. M. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *603*, 213.
- (60) Braun, L. F.; Dreier, T.; Christy, M.; Petersen, J. L. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 3976.
- (61) Kunz, M.; Erker, G.; Doring, S.; Bredeau, S.; Kehr, G.; Frohlich, R. *Organometallics* **2002**, *21*, 1031.
- (62) Cano, J.; Gómez-Sal, P.; Heinz, G.; Martínez, G.; Royo, P. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *345*, 15.
- (63) Humpries, M. J.; Green, M. L. H.; Douthwaite, R. E.; Rees, L. H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 4555.

- (64) Pupi, R. M.; Coalter, J. N.; Petersen, J. L. *J. Organomet. Chem.* **1995**, 497, 17.
- (65) Qian, Y. L.; Huang, J. L.; Bala, M. D.; Lian, B.; Zhang, H. *Chem. Rev.* **2003**, 103, 2633.
- (66) Gómez, R.; Gómez-Sal, P.; Martín, A.; Nuñez, A.; del Real, P. A.; Royo, P. *J. Organomet. Chem.* **1998**, 564, 93.
- (67) Minhas, R. K.; Scoles, L.; Wong, S.; Gambarotta, S. *Organometallics* **1996**, 15, 1113.

Capítulo II

Reacciones de alquilación.

II.1. Antecedentes bibliográficos.

Los derivados dialquilo de complejos η^5 -ciclopentadienilsilil- η^1 -amido de metales del grupo 4, han sido extensamente estudiados en relación con las aplicaciones que han encontrado estos compuestos como catalizadores en procesos de polimerización de α -olefinas.¹⁻⁴

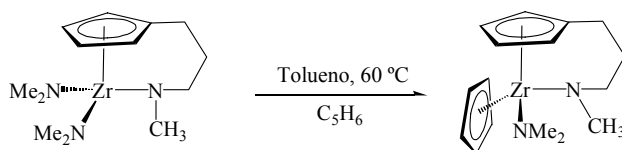
El método más empleado para obtener estos compuestos, que permite introducir una amplia variedad de sustituyentes alquilo ($R = \text{Me}$, CH_2Ph , CH_2SiMe_3 ...), consiste en la reacción de metátesis de los correspondientes derivados dicloruro con organolitados,⁵⁻⁸ reactivos de Grignard^{6,7,9-13} o dimagnesianos.¹¹⁻¹⁴ Los agentes alquilantes más suaves, tales como derivados de zinc y aluminio, manifiestan una alta selectividad para la formación de complejos monoalquilo,^{7,15,16} como se deduce del orden de reactividad que presentan los distintos agentes alquilantes: organolitado (LiR) > dimagnesiano (MgR_2) > alquilo de aluminio (AlR_3) > alquilo de zinc (ZnR_2).

La síntesis de este tipo de compuestos, también se puede llevar a cabo mediante reacción directa del ciclopentadieno precursor difuncionalizado con LiMe y MCl_4 ,¹⁷ para obtener los correspondientes complejos dimetilo, o con $\text{M}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$,³ para formar los respectivos complejos dibencilo, mediante desprotonación térmicamente inducida, con eliminación de tolueno.

Los agentes alquilantes que poseen hidrógeno en posición β conducen a complejos inestables que se descomponen a través de procesos de eliminación- β . Sin embargo, se encuentran descritos en la bibliografía numerosos complejos dialquilo de especies amido-ciclopentadienilo, que son razonablemente estables a pesar de que poseen hidrógenos β . Dicha estabilización se produce por la presencia de ligandos dadores σ y π adicionales, tales como OMe y NMe_2 , que aumentan la densidad electrónica del centro metálico bloqueando los orbitales LUMO.¹⁸

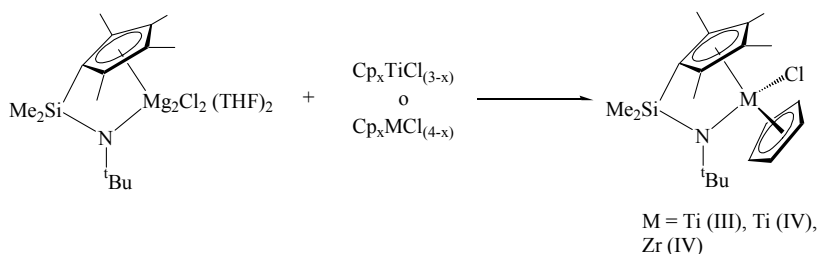
La introducción de un segundo anillo ciclopentadienilo en la esfera de coordinación de los complejos *ansa*- η^5 -ciclopentadienilsilil- η^1 -amido, da lugar a una novedosa familia de compuestos que poseen un gran interés en la polimerización de olefinas,¹⁹ a pesar de que, una vez transformados en la especie catiónica que resulta del tratamiento con distintos activadores, no poseen el grupo alquilo requerido como en los catalizadores Ziegler-Natta tradicionales. La obtención de este tipo de complejos se puede realizar mediante los siguientes métodos de síntesis:

1. Reacción de aminólisis entre el derivado diamido y el ciclopentadieno, utilizado como ácido débil.²⁰



Esquema II.1.: Reacción de aminólisis.

2. Reacción de metátesis del complejo dicloro amido-ciclopentadienilo de titanio con $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$, como agente alquilante.¹²
3. Reacción de sustitución entre el reactivo de Grignard del ligando ciclopentadienilamido con el complejo mono-, di- o triciclopentadienilo.^{4,21}



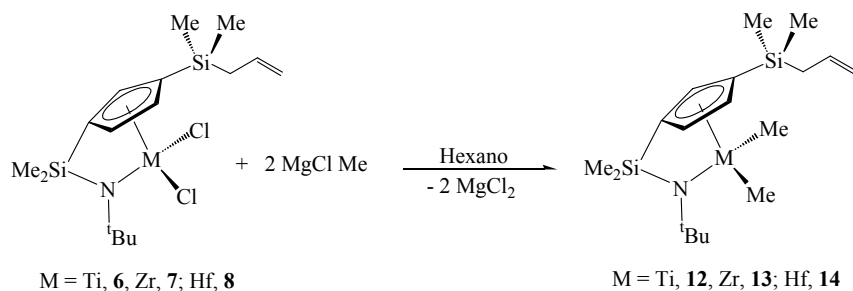
Esquema II.2.: Reacción de sustitución.

4. Reacción del ciclopentadienuro alcalino (Li, Na) con el correspondiente complejo dicloruro.^{19,22}

II.2. Reactividad de complejos dicloro [(1-alildimetilsilil)(3- η^5 -*t*-butilamidodimetilsilil)- η^5 -ciclopentadienilo de titanio, circonio y hafnio con agentes alquilantes.

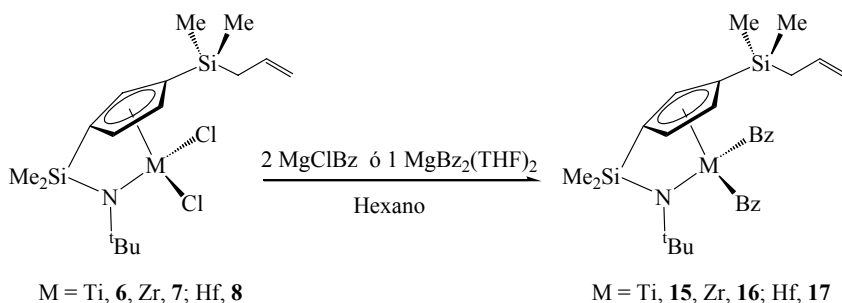
II.2.1. Síntesis de los complejos dialquilo $[\text{M}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})[\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]\}\text{R}_2]$ ($\text{M} = \text{Ti, Zr, Hf}$ y $\text{R} = \text{Me, Bz}$).

El tratamiento de los complejos dicloruro $[\text{M}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})[\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]\}\text{Cl}_2]$ ($\text{M} = \text{Ti, Zr, Hf}$) con dos equivalentes de MgClMe en hexano a baja temperatura, conduce a la formación de los derivados dimetilo $[\text{M}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})[\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]\}\text{Me}_2]$ ($\text{M} = \text{Ti, 12; Zr, 13; Hf, 14}$). Los complejos **12**, **13** y **14** se aíslan, tras eliminar mediante filtración el MgCl_2 del medio, como aceites de color negro, marrón y naranja respectivamente con buenos rendimientos (60%).



Esquema II.3.: Síntesis de los derivados dimetilo **12**, **13** y **14**.

Cuando se emplea $\text{MgCl}(\text{Bz})$ o $\text{Mg}(\text{Bz})_2(\text{THF})_2$ como agente alquilante, se obtienen los derivados dibencilo $[\text{M}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})[\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]\}\text{Bz}_2]$ ($\text{M} = \text{Ti, 15; Zr, 16; Hf, 17}$), que una vez separados del MgCl_2 formado, aparecen como aceites de color rojo, marrón y naranja respectivamente con un rendimiento en todos ellos próximo al 60%.



Esquema II.4.: Síntesis de los derivados dibencilo **15**, **16** y **17**.

Los complejos de circonio y hafnio son estables en atmósfera inerte y pueden ser almacenados durante periodos de tiempo largos sin apreciar apenas descomposición, mientras que los derivados de titanio son más

sensibles al aire y a la humedad. Todos los compuestos presentan una elevada solubilidad en los disolventes orgánicos de uso común.

II.2.2. Caracterización estructural de los derivados dialquilo 12-17.

Los compuestos **12-17** han sido caracterizados por espectroscopia de RMN- ^1H y ^{13}C , y algunos de ellos también por análisis elemental de carbono, hidrógeno y nitrógeno.

En las Tablas II.2-II.7 se muestran los datos de RMN- ^1H y ^{13}C de los complejos dialquilo **12-17** junto con sus asignaciones.

Los espectros de RMN (págs. 182-185) muestran que se trata de moléculas asimétricas con la quiralidad que impone la cara enantiotópica del anillo ciclopentadienilo y que presentan el mismo sistema de señales observado para los correspondientes derivados dicloruro. Además, aparecen las resonancias características de los sustituyentes alquilo no equivalentes unidos al metal.

Para los complejos dimetilo, aparecen junto a las señales típicas del ligando disililciclopentadienilamido quelato y las correspondientes al sustituyente alilo, dos resonancias pertenecientes a los grupos metilo enlazados al centro metálico. El desplazamiento químico al que aparece la señal debida a estos grupos metilo, es afectado por la naturaleza del metal al que se encuentran unidos. Las señales en los espectros de RMN- ^1H en el caso de $\text{M} = \text{Ti}$, se encuentran desplazadas alrededor de 0,60 ppm a campo más bajo que cuando $\text{M} = \text{Zr}$, Hf. Esto demuestra la acidez del átomo de titanio, que retira mayor densidad de carga de los grupos metilo que en los análogos complejos de circonio y hafnio.

En los espectros de RMN- ^{13}C también se observa el desplazamiento a campo más bajo de las señales de los metilos unidos al titanio. En este caso aparece una única resonancia para los dos sustituyentes metilo a δ 51,9 (isocronía), mientras que en los complejos de circonio y hafnio aparecen dos resonancias a δ 35,1-35,7 y δ 47,1-48,0 respectivamente.

Como se recoge en la Tablas II.5-II.7, los complejos **15**, **16** y **17** presentan dos grupos bencilo no equivalentes, cuyos protones metilénicos son diastereotópicos lo que origina la presencia de cuatro dobletes en el espectro de RMN- ^1H .

En el derivado de titanio, se produce de nuevo un desplazamiento de las señales de los sustituyentes bencilo a campo más bajo que el observado para los complejos de circonio y hafnio. Los valores de las constantes de acoplamiento geminal ($^2J_{\text{HH}} = 9,5\text{-}12,5\text{ Hz}$)²⁰ son acordes con los encontrados para este tipo de compuestos y junto con el desplazamiento a campo bajo de los *Cipso* de los grupos fenilo, avalan una disposición η^1 para los grupos bencilo en disolución.^{3,23}

En el espectro de RMN- ^1H también aparecen las señales correspondientes a los protones de los anillos fenilo en la zona típica de sistemas aromáticos. El resto de resonancias son las esperadas para los grupos alilo y disililciclopentadienil- η -amido.

Los datos de RMN- ^{13}C ponen de nuevo de manifiesto la acidez del compuesto de titanio al presentar a campo más bajo los desplazamientos químicos de los átomos de carbono metilénicos ($\delta = 79,3\text{-}84,3$) y los carbonos *Cipso* de los grupos fenilo ($\delta = 149,4\text{-}149,9$). En todos los espectros de RMN- ^{13}C de los complejos **12-17**, se observan las señales típicas del grupo alilo, como una resonancia a campo alto para el carbono metilénico y dos a campo bajo para los carbonos interno y externo de la olefina. También aparece la señal del *Cipso* del anillo ciclopentadienilo, que presenta un desplazamiento químico a campo más alto que los restantes carbonos del anillo, indicando una disposición quelato del ligando ciclopentadienil- η -amido. Un especial interés muestran las resonancias debidas al grupo *terc*-butilo en los espectros de RMN- ^{13}C , cuya diferencia proporciona información sobre la participación de enlace π del grupo amido,²⁴⁻²⁶ puesto que valores altos de $\Delta\delta$ corresponden a un mayor grado de donación π del nitrógeno al metal. Teniendo en cuenta que el metilo es un grupo más dador que bencilo, el grado de donación π del nitrógeno es

mayor en los complejos dibencilo y por tanto su valor de $\Delta\delta$ es más alto (Tabla II.1).

Tabla II.1.: Valores de $\Delta\delta$ para los compuestos **12-17**. $[M] = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})[\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]$.

Compuestos	$\Delta\delta$
[Ti]-Me ₂	24,7
[Zr]-Me ₂	21,3
[Hf]-Me ₂	19,9
[Ti]-Bz ₂	27,2
[Zr]-Bz ₂	23,9
[Hf]-Bz ₂	21,9

Tabla II.2.: Datos de RMN (δ en ppm) para el compuesto **12**.

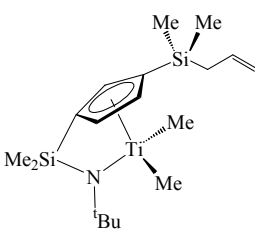
Compuesto	RMN- ¹ H (C ₆ D ₆)	RMN- ¹³ C (C ₆ D ₆)
 <p>12</p>	0,29 (s, 9H, SiMe ₂)	-2,9 (SiMe ₂)
	0,31 (s, 3H, SiMe ₂)	-2,7 (SiMe ₂)
	0,68 (s, 3H, TiMe ₂)	0,9 (SiMe ₂)
	0,74 (s, 3H, TiMe ₂)	1,6 (SiMe ₂)
	1,52 (s, 9H, ^t Bu)	25,0 (SiCH ₂)
	1,74 (m, 2H, SiCH ₂)	34,4 (^t Bu)
	4,97 (m, 2H, CH=CH ₂)	51,9 (TiMe ₂)
	5,85(m, 1H, CH=CH ₂)	59,1 (C _{ipso} , ^t Bu)
	6,03 (m, 1H, C ₅ H ₃)	107,3 (C _{ipso} , C ₅ H ₃)
	6,15 (m, 1H, C ₅ H ₃)	113,9 (CH=CH ₂)
	6,98 (m, 1H, C ₅ H ₃)	126,3, 126,9, 127,3 (C ₅ H ₃)
		131,1 (C _{ipso} , C ₅ H ₃)
		134,7 (CH=CH ₂)

Tabla II.3.: Datos de RMN (δ en ppm) para el compuesto 13.

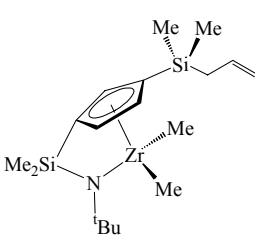
Compuesto	RMN- ^1H (C_6D_6)	RMN- ^{13}C (C_6D_6)
 <p>13</p>	0,15 (s, 3H, ZrMe_2)	-2,9 (SiMe_2)
	0,17 (s, 3H, ZrMe_2)	-2,7 (SiMe_2)
	0,26 (s, 3H, SiMe_2)	1,5 (SiMe_2)
	0,27 (s, 3H, SiMe_2)	2,0 (SiMe_2)
	0,35 (s, 6H, SiMe_2)	24,9 (SiCH_2)
	1,36 (s, 9H, ^tBu)	34,2 (^tBu)
	1,70 (m, 2H, SiCH_2)	35,1 (ZrMe_2)
	4,92 (m, 2H, $\text{CH}=\text{CH}_2$)	35,7 (ZrMe_2)
	5,80 (m, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$)	55,5 ($\text{C}_{\text{ipso}}, ^t\text{Bu}$)
	6,27 (m, 1H, C_5H_3)	107,1 ($\text{C}_{\text{ipso}}, \text{C}_5\text{H}_3$)
	6,36 (m, 1H, C_5H_3)	113,9 ($\text{CH}=\text{CH}_2$)
	6,72 (m, 1H, C_5H_3)	122,8, 124,8, 125,2 (C_5H_3)
		126,9 ($\text{C}_{\text{ipso}}, \text{C}_5\text{H}_3$)
		134,6 ($\text{CH}=\text{CH}_2$)

Tabla II.4.: Datos de RMN (δ en ppm) para el compuesto 14.

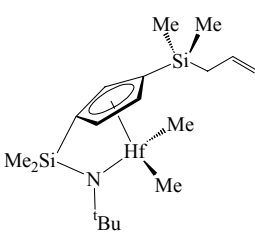
Compuesto	RMN- ^1H (C_6D_6)	RMN- ^{13}C (C_6D_6)
 <p>14</p>	0,00 (s, 3H, HfMe_2)	-2,6 (SiMe_2)
	0,03 (s, 3H, HfMe_2)	-2,4 (SiMe_2)
	0,24 (s, 3H, SiMe_2)	2,0 (SiMe_2)
	0,26 (s, 3H, SiMe_2)	2,4 (SiMe_2)
	0,38 (s, 6H, SiMe_2)	25,2 (SiCH_2)
	1,32 (s, 9H, ^tBu)	35,1 (^tBu)
	1,68 (m, 2H, SiCH_2)	47,1 (HfMe_2)
	4,91 (m, 2H, $\text{CH}=\text{CH}_2$)	48,0 (HfMe_2)
	5,78 (m, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$)	55,0 ($\text{C}_{\text{ipso}}, ^t\text{Bu}$)
	6,20 (m, 1H, C_5H_3)	107,9 ($\text{C}_{\text{ipso}}, \text{C}_5\text{H}_3$)
	6,27 (m, 1H, C_5H_3)	114,3 ($\text{CH}=\text{CH}_2$)
	6,67 (m, 1H, C_5H_3)	122,9, 125,2, 125,7 (C_5H_3)
		126,9 ($\text{C}_{\text{ipso}}, \text{C}_5\text{H}_3$)
		134,9 ($\text{CH}=\text{CH}_2$)

Tabla II.5.: Datos de RMN (δ en ppm) para el compuesto 15.

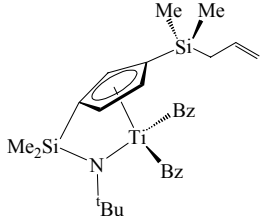
Compuesto	RMN- ^1H (C_6D_6)	RMN- ^{13}C (C_6D_6)
 <p style="text-align: center;">15</p>	0,22 (s, 3H, SiMe_2)	-2,6 (SiMe_2)
	0,24 (s, 3H, SiMe_2)	-2,3 (SiMe_2)
	0,26 (s, 3H, SiMe_2)	0,8 (SiMe_2)
	0,27 (s, 3H, SiMe_2)	1,6 (SiMe_2)
	1,42 (s, 9H, ^tBu)	25,0 (SiCH_2)
	1,65 (m, 2H, SiCH_2)	34,4 (^tBu)
	2,38 (d, 1H, $^2J=10,8$ Hz, CH_2Ph)	61,6 ($\text{C}_{\text{ipso}}, ^t\text{Bu}$)
	2,52 (d, 1H, $^2J=9,5$ Hz, CH_2Ph)	79,3 (TiCH_2)
	2,83 (d, 1H, $^2J=9,5$ Hz, CH_2Ph)	84,4 (TiCH_2)
	2,89 (d, 1H, $^2J=10,8$ Hz, CH_2Ph)	110,2 ($\text{C}_{\text{ipso}}, \text{C}_5\text{H}_3$)
	4,91 (m, 2H, $\text{CH}=\text{CH}_2$)	114,0 ($\text{CH}=\text{CH}_2$)
	5,75 (m, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$)	122,1, 122,7, 125,9 (C_5H_3)
	5,79 (m, 1H, C_5H_3)	127,8, 128,3, 128,7, 129,5, 132,1 (C_6H_5)
	6,07 (m, 1H, C_5H_3)	134,4 ($\text{C}_{\text{ipso}}, \text{C}_5\text{H}_3$)
	6,75 (m, 1H, C_5H_3)	134,5 ($\text{CH}=\text{CH}_2$)
	6,86-7,04 (m, 10H, C_6H_5)	149,3, 149,9 ($\text{C}_{\text{ipso}}, \text{C}_6\text{H}_5$)

Tabla II.6.: Datos de RMN (δ en ppm) para el compuesto **16**.

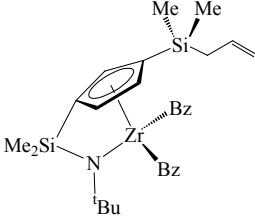
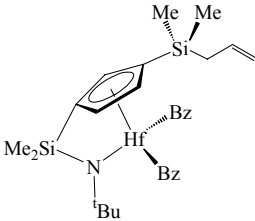
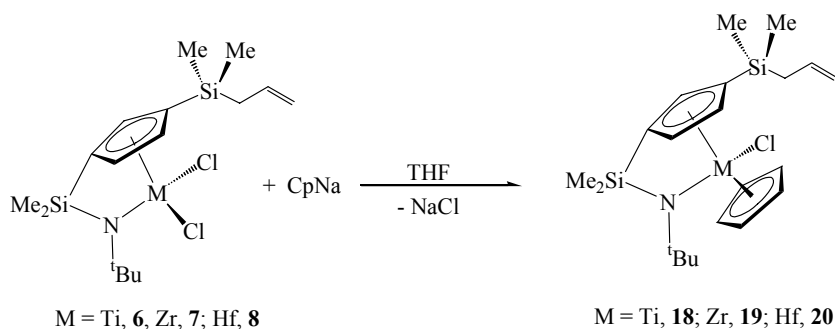
Compuesto	RMN- ¹ H (C ₆ D ₆)	RMN- ¹³ C (C ₆ D ₆)
 <p style="text-align: center;">16</p>	0,22 (s, 3H, SiMe ₂)	-2,6 (SiMe ₂)
	0,24 (s, 3H, SiMe ₂)	-2,4 (SiMe ₂)
	0,34 (s, 3H, SiMe ₂)	1,5 (SiMe ₂)
	0,36 (s, 3H, SiMe ₂)	2,1 (SiMe ₂)
	1,11 (s, 9H, ^t Bu)	25,3 (SiCH ₂)
	1,60 (m, 2H, SiCH ₂)	33,7 (^t Bu)
	1,50 (d, 1H, ² J=11,1 Hz, CH ₂ Ph)	54,4 (ZrCH ₂)
	1,71 (d, 1H, ² J=10,2 Hz, CH ₂ Ph)	54,7 (ZrCH ₂)
	2,10 (d, 1H, ² J=11,1 Hz, CH ₂ Ph)	57,6 (C _{ipso} , ^t Bu)
	2,15 (d, 1H, ² J=10,1 Hz, CH ₂ Ph)	109,7 (C _{ipso} , C ₅ H ₃)
	4,92 (m, 2H, CH=CH ₂)	114,0 (CH=CH ₂)
	5,72 (m, 1H, CH=CH ₂)	122,4, 124,1, 125,4 (C ₅ H ₃)
	6,18 (m, 1H, C ₅ H ₃)	126,8, 127,7, 128,3, 129,6, 129,7 (C ₆ H ₅)
	6,25 (m, 1H, C ₅ H ₃)	134,4 (CH=CH ₂)
	6,52 (m, 1H, C ₅ H ₃)	145,5, 145,9 (C _{ipso} , C ₆ H ₅)
	6,86-7,18 (m, 10H, C ₆ H ₅)	

Tabla II.7.: Datos de RMN (δ en ppm) para el compuesto 17.

Compuesto	RMN- ¹ H (C ₆ D ₆)	RMN- ¹³ C (C ₆ D ₆)
 <p>17</p>	0,22 (s, 3H, SiMe ₂)	-2,8 (SiMe ₂)
	0,24 (s, 3H, SiMe ₂)	-2,6 (SiMe ₂)
	0,38 (s, 3H, SiMe ₂)	1,4 (SiMe ₂)
	0,41 (s, 3H, SiMe ₂)	2,0 (SiMe ₂)
	1,19 (s, 9H, ^t Bu)	25,0 (SiCH ₂)
	1,40 (d, 1H, ² J=12,5 Hz, CH ₂ Ph)	34,5 (^t Bu)
	1,47 (d, 1H, ² J=11,6 Hz, CH ₂ Ph)	56,4(C _{ipso} , ^t Bu)
	1,63 (m, 2H, SiCH ₂)	71,2 (HfCH ₂)
	1,84 (d, 1H, ² J=12,5 Hz, CH ₂ Ph)	73,5 (HfCH ₂)
	1,96 (d, 1H, ² J=11,6 Hz, CH ₂ Ph)	109,2 (C _{ipso} , C ₅ H ₃)
	4,83 (m, 2H, CH=CH ₂)	114,0 (CH=CH ₂)
	5,69 (m, 1H, CH=CH ₂)	122,0, 122,5, 125,3 (C ₅ H ₃)
	5,91 (m, 1H, C ₅ H ₃)	126,5, 126,7, 128,2, 128,7, 128,8 (C ₆ H ₅)
	6,19 (m, 1H, C ₅ H ₃)	129,0 (C _{ipso} , C ₅ H ₃)
	6,28 (m, 1H, C ₅ H ₃)	134,4 (CH=CH ₂)
	6,77-7,20 (m, 10H, C ₆ H ₅)	147,0, 147,3 (C _{ipso} , C ₆ H ₅)

II.2.3. Síntesis de los complejos $[M\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})[\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH=CH}_2)]\}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{R}]$ ($M = \text{Ti, Zr, Hf}$; $R = \text{Cl, Me}$).

Los complejos clorodiciclopentadienilo de titanio, circonio y hafnio **18-20**, fueron preparados siguiendo el método ensayado anteriormente por Wilson²¹ y que está basado en el tratamiento de los correspondientes derivados dicloruro de partida con ciclopentadienuro sódico en THF. Esta reacción proporciona los compuestos monoclorodiciclopentadienilo como sólidos, tras eliminar por filtración el NaCl formado, con un rendimiento del 80%.



Esquema II.5.: Síntesis de los derivados clorodiciclopentadienilo **18-20**.

La reactividad del único enlace M-Cl que poseen estos complejos se ve influenciada por la reactividad del agente alquilante que se utilice. La reacción de un equivalente del derivado de Grignard MeMgCl con el complejo **18** en éter etílico conduce a la formación del derivado $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})[\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]\}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Me}]$ **21**, como un sólido naranja pálido con un rendimiento del 70%. Sin embargo, cuando se utilizó el mismo agente alquilante con el complejo de circonio **19**, no fue posible la obtención del correspondiente derivado monometilo, ni siquiera añadiendo un exceso de MeMgCl. Para la formación del derivado $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})[\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]\}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Me}]$ **22**, tuvo que emplearse un agente de mayor capacidad alquilante, como MeLi, en proporción equimolecular con el complejo **19** en éter etílico. Una vez eliminado el NaCl formado en la reacción, se obtiene el complejo **22** como un aceite de color amarillo con un rendimiento del 70%.



Esquema II.6.: Síntesis de los derivados monometilo **21** y **22**.

En el caso del derivado de hafnio **20** no ha sido posible aislar el derivado monometilo correspondiente, ni aumentando el tiempo de reacción ni empleando otros agentes alquilantes. Tampoco ha sido posible la obtención de ninguno de los derivados monobencilo, probablemente debido al requerimiento estérico de este sustituyente.

Todos los complejos son estables en atmósfera inerte y solubles en los disolventes orgánicos de uso común.

II.2.4. Caracterización estructural de los complejos 18-22 por espectroscopia de RMN.

Los complejos **18-22** se han caracterizado por análisis elemental de carbono, hidrógeno y nitrógeno, y por espectroscopia de RMN- ^1H y ^{13}C . En las Tablas II.8-II.12 se recogen los datos de RMN- ^1H y ^{13}C junto con las correspondientes asignaciones.

Los derivados monocloruro poseen dos centros estereogénicos: el átomo metálico y la cara enantiotópica del anillo ciclopentadienilo, por lo que cabría esperar la formación de una mezcla de dos diastereómeros. Sin embargo, en los espectros de RMN- ^1H y ^{13}C solo se observa la presencia de un sistema de señales, confirmando por tanto la obtención de una única

especie. Esto demuestra que la introducción del ciclopentadienilo es altamente diastereoselectiva y se produce sobre el átomo de cloro cuya posición se encuentra más alejada del sustituyente sililalilo del anillo. Este resultado indica que la aproximación del reactivo alquilante es más favorable en la dirección que presenta menos impedimento estérico y además, dicha posición es la que mejor permite alojar al sustituyente ciclopentadienilo más voluminoso.

La falta de simetría de estas especies, al igual que en el resto de complejos, queda avalada por la presencia en los espectros de RMN (págs. 185-187) de un sistema de espín ABC para los protones del anillo, así como cuatro singletes para los metilos unidos a silicio. También se observa la aparición de un singlete intenso en torno a δ 6,00, que muestra una disposición η^5 para el ligando C_5H_5 , y las señales típicas del grupo alilo, que han sido descritas anteriormente para otros derivados y cuyos desplazamientos químicos apenas se ven afectados por la presencia de diferentes sustituyentes.

En los espectros de RMN- ^{13}C , el desplazamiento a campo alto del *Cipso* del anillo ciclopentadienilo demuestra la disposición quelato del ligando ciclopentadienilsilil- η -amido. Además, la contribución de enlace π del ligando puente *terc*-butilamido en estos derivados es la que corresponde a valores de $\Delta\delta = 31,2, 23,7$ y $22,6$, para los complejos de titanio, circonio y hafnio respectivamente. Si los comparamos con los valores de los correspondientes derivados dicloruro precursores, se observa una disminución de la contribución π del enlace nitrógeno-metal, en los derivados de titanio y circonio debida a la presencia de un sustituyente con una mayor densidad electrónica como es el grupo ciclopentadienilo (dador de 5 electrones).

Los espectros de los derivados metilo **21** y **22** presentan el mismo sistema de señales que los complejos descritos anteriormente, junto con la señal perteneciente al grupo metilo enlazado al metal. El desplazamiento químico a campo más alto de estas señales, si las comparamos con los

respectivos complejos dimetilo, demuestra que existe una menor cesión electrónica por parte del grupo metilo al centro metálico debido a la presencia del ligando ciclopentadienilo con una disposición η^5 que disminuye la acidez del metal.

Los valores de $\Delta\delta$ para los complejos **21** (27,1) y **22** (21,7), son inferiores a los observados para los correspondientes complejos monocloruro de partida, mostrando una menor contribución de enlace π del grupo amido al metal, debida a que el sustituyente metilo es más dador que el cloro.

Tabla II.8.: Datos de RMN (δ en ppm) para el compuesto **18**.

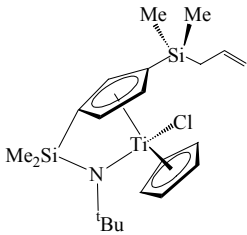
Compuesto	RMN- ¹ H (C ₆ D ₆)	RMN- ¹³ C (C ₆ D ₆)
 <p style="text-align: center;">18</p>	0,21 (s, 3H, SiMe ₂)	-2,4 (SiMe ₂)
	0,28 (s, 3H, SiMe ₂)	-2,1 (SiMe ₂)
	0,42 (s, 3H, SiMe ₂)	1,8 (SiMe ₂)
	0,59 (s, 3H, SiMe ₂)	4,8 (SiMe ₂)
	1,32 (s, 9H, ^t Bu)	24,9 (SiCH ₂)
	1,77 (m, 2H, SiCH ₂)	34,3 (^t Bu)
	4,95 (m, 2H, CH=CH ₂)	65,5(C _{ipso} , ^t Bu)
	5,45 (m, 1H, C ₅ H ₃)	113,4 (C _{ipso} , C ₅ H ₃)
	5,83 (m, 1H, CH=CH ₂)	113,7 (CH=CH ₂)
	5,95 (s, 5H, C ₅ H ₅)	113,9 (C ₅ H ₅)
	6,20 (m, 1H, C ₅ H ₃)	128,3, 135,0 (C ₅ H ₃)
	7,20 (m, 1H, C ₅ H ₃)	134,4 (C _{ipso} , C ₅ H ₃)
		135,8 (CH=CH ₂)

Tabla II.9.: Datos de RMN (δ en ppm) para el compuesto **19**.

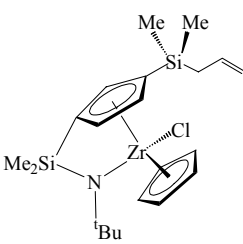
Compuesto	RMN- ^1H (C_6D_6)	RMN- ^{13}C (C_6D_6)
 <p>19</p>	0,29 (s, 3H, SiMe_2)	-2,6 (SiMe_2)
	0,33 (s, 3H, SiMe_2)	-2,0 (SiMe_2)
	0,42 (s, 3H, SiMe_2)	2,2 (SiMe_2)
	0,58 (s, 3H, SiMe_2)	4,9 (SiMe_2)
	1,26 (s, 9H, ^tBu)	24,9 (SiCH_2)
	1,75 (m, 2H, SiCH_2)	35,0 (^tBu)
	4,96 (m, 2H, $\text{CH}=\text{CH}_2$)	58,7(C_{ipso} , ^tBu)
	5,65 (m, 1H, C_5H_3)	112,3 (C_5H_3)
	5,80 (m, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$)	113,8 (C_{ipso} , C_5H_3)
	6,02 (s, 5H, C_5H_5)	114,3 ($\text{CH}=\text{CH}_2$)
	6,18 (m, 1H, C_5H_3)	124,4, 128,3, 130,3 (C_5H_3)
	6,89 (m, 1H, C_5H_3)	130,1 (C_{ipso} , C_5H_3)
		134,8 ($\text{CH}=\text{CH}_2$)

Tabla II.10.: Datos de RMN (δ en ppm) para el compuesto **20**.

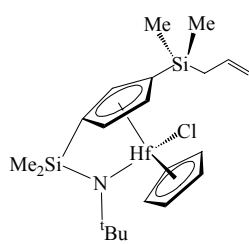
Compuesto	RMN- ^1H (C_6D_6)	RMN- ^{13}C (C_6D_6)
 <p>20</p>	0,30 (s, 3H, SiMe_2)	-2,6 (SiMe_2)
	0,34 (s, 3H, SiMe_2)	-2,0 (SiMe_2)
	0,41 (s, 3H, SiMe_2)	2,4 (SiMe_2)
	0,58 (s, 3H, SiMe_2)	5,1 (SiMe_2)
	1,26 (s, 9H, ^tBu)	25,0 (SiCH_2)
	1,75 (m, 2H, SiCH_2)	35,3 (^tBu)
	4,96 (m, 2H, $\text{CH}=\text{CH}_2$)	57,9(C_{ipso} , ^tBu)
	5,58 (m, 1H, C_5H_3)	111,5 (C_5H_3)
	5,81 (m, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$)	112,5 (C_{ipso} , C_5H_3)
	5,96 (s, 5H, C_5H_5)	113,8 ($\text{CH}=\text{CH}_2$)
	6,16 (m, 1H, C_5H_3)	124,8, 128,3, 129,0 (C_5H_3)
	6,77 (m, 1H, C_5H_3)	134,9 ($\text{CH}=\text{CH}_2$)

Tabla II.11.: Datos de RMN (δ en ppm) para el compuesto **21**.

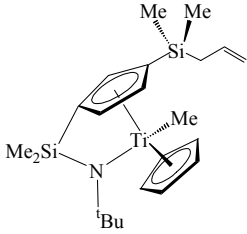
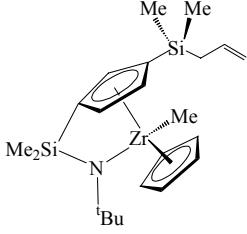
Compuesto	RMN- ¹ H (C ₆ D ₆)	RMN- ¹³ C (C ₆ D ₆)
 <p>21</p>	0,13 (s, 3H, TiMe)	-2,5 (SiMe ₂)
	0,23 (s, 3H, SiMe ₂)	-2,4 (SiMe ₂)
	0,39 (s, 3H, SiMe ₂)	3,0 (SiMe ₂)
	0,48 (s, 3H, SiMe ₂)	3,7 (SiMe ₂)
	0,59 (s, 3H, SiMe ₂)	25,0 (SiCH ₂)
	1,23 (s, 9H, ^t Bu)	29,7 (TiMe)
	1,64 (m, 2H, SiCH ₂)	35,0 (^t Bu)
	4,93 (m, 2H, CH=CH ₂)	62,1 (C _{ipso} , ^t Bu)
	5,56 (m, 1H, C ₅ H ₃)	109,3 (C _{ipso} , C ₅ H ₃)
	5,75 (s, 5H, C ₅ H ₅)	110,5 (C ₅ H ₅)
	5,77 (m, 1H, CH=CH ₂)	113,8 (CH=CH ₂)
	5,78 (m, 1H, C ₅ H ₃)	127,1, 132,5 (C ₅ H ₃)
	6,82 (m, 1H, C ₅ H ₃)	134,8 (CH=CH ₂)

Tabla II.12.: Datos de RMN (δ en ppm) para el compuesto **22**.

Compuesto	RMN- ¹ H (C ₆ D ₆)	RMN- ¹³ C (C ₆ D ₆)
 <p>22</p>	0,12 (s, 3H, ZrMe)	-2,7 (SiMe ₂)
	0,14 (s, 3H, SiMe ₂)	-2,3 (SiMe ₂)
	0,26 (s, 3H, SiMe ₂)	2,3 (SiMe ₂)
	0,42 (s, 3H, SiMe ₂)	2,6 (SiMe ₂)
	0,57 (s, 3H, SiMe ₂)	20,0 (ZrMe)
	1,17 (s, 9H, ^t Bu)	25,1 (SiCH ₂)
	1,63 (m, 2H, SiCH ₂)	35,4 (^t Bu)
	4,96 (m, 2H, CH=CH ₂)	57,1 (C _{ipso} , ^t Bu)
	5,77 (m, 1H, C ₅ H ₃)	109,7 (C ₅ H ₅)
	5,83 (m, 1H, CH=CH ₂)	111,8 (C _{ipso} , C ₅ H ₃)
	5,85 (m, 1H, C ₅ H ₃)	113,7 (CH=CH ₂)
	5,87 (s, 5H, C ₅ H ₅)	121,7, 128,8 (C ₅ H ₃)
	6,75 (m, 1H, C ₅ H ₃)	134,8 (CH=CH ₂)

II.2.5. Estudio por difracción de rayos-X de los complejos $[M\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})[\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]\}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{Cl}]$ ($M = \text{Zr}$, **19; Hf , **20**).**

El enfriamiento a -35°C de disoluciones saturadas de **19** y **20** en hexano, permitió obtener monocristales adecuados para su estudio por difracción de rayos-X. En las Figuras II.1 y II.2 se representan las estructuras cristalinas de los complejos **19** y **20**, que justifican el carácter diastereoselectivo de la reacción de alquilación, al producirse sobre el átomo de cloro que se encuentra más alejado del sustituyente sililalilo. Una selección de distancias y ángulos de enlace más significativos se recogen en la Tabla II.13.

Las estructuras moleculares de los complejos **19** y **20** se pueden considerar como sistemas metalloceno, donde el cloro y el átomo de nitrógeno se localizan en el ángulo de apertura que forman los dos anillos ciclopentadienilo. La coordinación alrededor del átomo de circonio o hafnio es tetraédrica, si consideramos el centroide de cada sustituyente ciclopentadienilo como una única posición de coordinación.²⁷

Los valores del ángulo de enlace $\text{Cg}(1)\text{-M-Cg}(2)$ son de $125,5(1)^\circ$ y $125,1(6)^\circ$ en los complejos cloruro **19** y **20**, encontrándose próximos al límite inferior del intervalo ($125,0\text{-}135,0^\circ$) de los correspondientes derivados metalloceno. El ángulo de apertura de la esfera de coordinación de estos complejos dicitriclopentadienilo (Cl-M-N) se sitúa entre los valores observados para sistemas metalloceno y $\eta^5\text{-ciclopentadienil-}\eta^1\text{-amido}$. Los ángulos de enlace $\text{Cg}(1)\text{-M-N}$ $100,1(1)^\circ$ y $101,3(5)^\circ$ son comparables a los encontrados en derivados *ansa*-ciclopentadienilsilil- $\eta^1\text{-amido}$ descritos en la bibliografía.^{28,29}

La suma de los ángulos alrededor del átomo de nitrógeno es de $359,8^\circ$, mostrando por tanto una disposición triangular plana de acuerdo con una hibridación sp^2 .

Las distancias de enlace desde el centro metálico a cada uno de los carbonos del anillo sustituido, presentan un mínimo en la distancia correspondiente al M-C_{ipso},²⁷ provocada por el puente SiMe₂, y un máximo en la distancia M-C_{sililo}, debida al sustituyente sililalilo,³⁰⁻³² provocando una ligera distorsión en la η^5 -coordinación del ligando 1,3-disililciclopentadienilo. La distorsión piramidal del átomo de carbono unido al grupo silildimetilamido C1 (Zr = 351,2° y Hf = 352,5°) demuestra también la deformación que provoca el sistema puente en el anillo ciclopentadienilo.

Los complejos **19** y **20** presentan unas distancias de enlace Zr-N (2,116(2) Å) y Hf-N (2,096(11) Å) mayores que las observadas para complejos del tipo [M(η^5 : η^1 -C₅Me₄SiMe₂NR)Cl₂] con un ligando tetrametilciclopentadienilamido tridentado (2,077(2) Å³³ para M = Zr, R = CH₂CH₂NMe₂; 2,038(6) Å⁸ para M = Hf, R = CH₂CH₂OMe). Estos datos avalan una menor contribución de enlace π entre el orbital p del nitrógeno y el correspondiente orbital d vacío del metal, debido al efecto competitivo del anillo ciclopentadienilo sin sustituir.

Las distancias correspondientes al grupo alilo, C(14)-C(15) y C(15)-C(16), son valores normales para un enlace sencillo y doble respectivamente.^{30,34,35}

Tabla II.13.: Selección de distancias (\AA) y ángulos ($^\circ$) de enlace de **19** y **20**.

Distancias de enlace	19	20
M-Cl	2,463(2)	2,430(4)
M-C(1)	2,448(3)	2,421(19)
M-C(2)	2,460(3)	2,466(15)
M-C(3)	2,557(3)	2,576(12)
M-C(4)	2,607(4)	2,623(12)
M-C(5)	2,502(4)	2,508(18)
M-Cg(1) ^a	2,208(3)	2,213(16)
M-Cg(2)	2,256(4)	2,233(18)
M-N	2,116(2)	2,096(11)
N-Si(1)	1,736(2)	1,749(14)
C(1)-C(2)	1,413(3)	1,444(24)
C(1)-C(5)	1,418(4)	1,393(16)
C(2)-C(3)	1,409(4)	1,387(19)
C(3)-C(4)	1,414(4)	1,424(19)
C(4)-C(5)	1,416(3)	1,436(23)
C(14)-C(15)	1,450(8)	1,477(23)
C(15)-C(16)	1,309(11)	1,354(51)
Ángulos de enlace		
Cg(1)-M-Cg(2)	125,5(1)	125,1(6)
Cg(1)-M-N	100,1(1)	101,3(5)
Cg(2)-M-N	114,3(1)	114,1(5)
Cl-M-N	100,3(1)	99,4(3)
C(8)-N-Si(1)	121,8(2)	122,6(10)
C(8)-N-M	132,9(1)	132,9(8)
Si(1)-N-M	105,1(1)	104,4(5)

^a Cg(1) es el centroide del anillo ciclopentadienilo sustituido y Cg(2) es el centriode del anillo ciclopentadienilo sin sustiuir.

II.3. Referencias bibliográficas.

- (1) Brintzinger, H. H.; Fisher, D.; Mülhaupt, R.; Rieger, B.; Waymouth, R. M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1143.
- (2) Bochmann, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 255.
- (3) Chen, Y. X.; Marks, T. J. *Organometallics* **1997**, *16*, 3649.
- (4) McKnight, A. L.; Waymouth, R. M. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2587.
- (5) Spence, R. E. V.; Piers, W. E. *Organometallics* **1995**, *14*, 4617.
- (6) Sinnema, P. J.; van der Veen, L.; Spek, A. L.; Veldman, N.; Teuben, J. H. *Organometallics* **1997**, *16*, 4245.
- (7) Gómez, R.; Gómez-Sal, P.; Martín, A.; Nuñez, A.; del Real, P. A.; Royo, P. *J. Organomet. Chem.* **1998**, *564*, 93.
- (8) Amor, F.; du Plooy, K. E.; Spaniol, T. P.; Okuda, J. *J. Organomet. Chem.* **1998**, *558*, 139.
- (9) Vázquez, A. B.; Royo, P.; Herdtweck, E. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *683*, 155.
- (10) Okuda, J.; Schattenmann, F. J.; Wocadlo, S.; Massa, W. *Organometallics* **1995**, *14*, 789.
- (11) Amor, F.; Okuda, J. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *520*, 245.
- (12) Ciruelos, S.; Cuenca, T.; Gómez, R.; Gómez-Sal, P.; Manzanero, A.; Royo, P. *Organometallics* **1996**, *15*, 5577.
- (13) Okuda, J.; Verch, S.; Sturmer, R.; Spaniol, T. P. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *605*, 55.
- (14) Okuda, J.; Eberle, T.; Spaniol, T. P.; Piquet-Faure, V. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *591*, 127.
- (15) Yoon, S. C.; Bae, B. J.; Suh, I. H.; Park, J. T. *Organometallics* **1999**, *18*, 2049.
- (16) Park, J. T.; Yoon, S. C.; Bae, B. J.; Seo, W. S.; Suh, I. H.; Han, T. K.; Park, J. R. *Organometallics* **2000**, *19*, 1269.
- (17) Resconi, L.; Camurati, I.; Grandini, C.; Rinaldi, M.; Mascellani, N.; Traverso, O. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *664*, 5.
- (18) Amor, F.; Butt, A.; du Plooy, K. E.; Spaniol, T. P.; Okuda, J. *Organometallics* **1998**, *17*, 5836.
- (19) Jin, J. Z.; Wilson, D. R.; Chen, E. Y. X. *Chem. Commun.* **2002**, 708.
- (20) Hughes, A. K.; Meetsma, A.; Teuben, J. H. *Organometallics* **1993**, *12*, 1936.
- (21) Wilson, D. R. (Dow), *PCT Int. Appl. WO 95/25112* **1995**.
- (22) Wilson, D. R. *US Pat.*, 5 659 054, **1997**; *US Pat.*, 5 504 224, **1996**.
- (23) Crowther, D. J.; Jordan, R. F.; Baenziger, N. C.; Verma, A. *Organometallics* **1990**, *9*, 2574.
- (24) Nugent, W. A.; Haymore, B. L. *Coord. Chem. Rev.* **1980**, *31*, 123.
- (25) Wigley, D. E. *Prog. Inorg. Chem.* **1994**, *42*, 239.
- (26) Humpries, M. J.; Green, M. L. H.; Leech, M. A.; Gibson, V. C.; Jolly, M.; Williams, D. N.; Elsegood, M. R. J.; Clegg, W. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 4044.
- (27) Ciruelos, S.; Sebastián, A.; Cuenca, T.; Gómez-Sal, P.; Manzanero, A.; Royo, P. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *604*, 103.
- (28) Carpenetti, D. W.; Kloppenburg, L.; Kupec, J. T.; Petersen, J. L. *Organometallics* **1996**, *15*, 1572.
- (29) Qian, Y. L.; Huang, J. L.; Bala, M. D.; Lian, B.; Zhang, H. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2633.
- (30) Cano, J.; Gómez-Sal, P.; Heinz, G.; Martínez, G.; Royo, P. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *345*, 15.

- (31) Sudupe, M.; Cano, J.; Royo, P.; Herdtweck, E. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 3074.
- (32) Vázquez, A. B.; Royo, P.; Herdtweck, E. *J. Organomet. Chem.* **2003**, 683, 155.
- (33) Duplooy, K. E.; Moll, U.; Wocadlo, S.; Massa, W.; Okuda, J. *Organometallics* **1995**, 14, 3129.
- (34) Galakhov, M. V.; Heinz, G.; Royo, P. *Chem. Commun.* **1998**, 17.
- (35) Evans, W. J.; Kozimor, S. A.; Brady, J. C.; Davis, B. L.; Nyce, G. W.; Seibel, C. A.; Ziller, J. W.; Doedens, R. J. *Organometallics* **2005**, 24, 2269.

Capítulo III

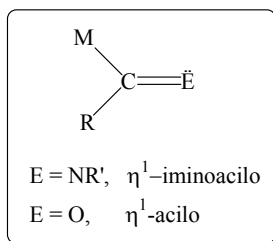
Reacciones de inserción.

III.1. Antecedentes bibliográficos.

Las reacciones entre alquilos de metales de transición y moléculas insaturadas, tales como olefinas y CO, ocupan una posición relevante en la química organometálica debido a la repercusión que tienen en un gran número de procesos catalíticos.¹ Particularmente, la formación de enlaces C-C mediante la inserción de CO e isocianuros en enlaces M-C es uno de los procesos que más atención ha recibido en los últimos años, tanto desde un punto teórico²⁻⁵ como experimental.⁶⁻¹⁷

La inserción de isocianuro en los enlaces metal-alquilo ha sido observada para la mayoría de metales de los primeros grupos de transición, y los derivados iminoacilo resultantes son más accesibles y menos reactivos que los compuestos acilo obtenidos por inserción de CO.⁹

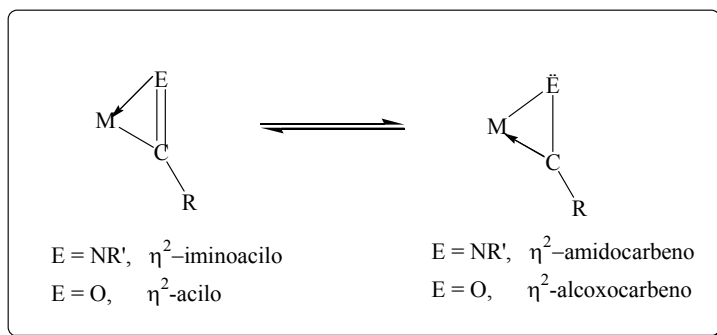
Una característica importante de este tipo de especies, iminoacilo y acilo, es el modo de coordinación, que depende de la densidad electrónica y de la saturación coordinativa del centro metálico. La forma de coordinación η^1 es la que presentan los compuestos de metales ricos en electrones y coordinativamente saturados, principalmente de los últimos grupos de transición, en los que el ligando se enlaza al centro metálico solamente a través del átomo de carbono.



Esquema III.1.: Forma de coordinación η^1 .

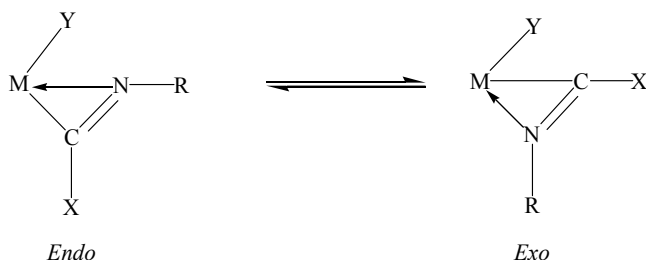
Para metales en alto estado de oxidación que no están coordinativamente saturados, el ligando se coordina por ambos átomos, η^2 ,

debido a la acidez de Lewis del centro metálico. Esta situación puede describirse como el resultado de la contribución de dos formas resonantes representadas en el Esquema III.2.



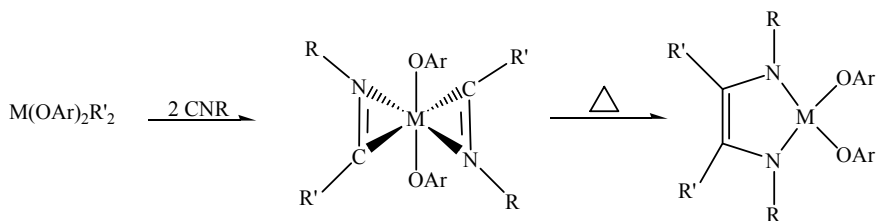
Esquema III.2.: Formas resonantes para ligandos η^2 .

Tras la inserción, los derivados acilo o iminoacilo pueden presentar dos disposiciones diferentes, *endo* y *exo*, según la orientación del átomo de carbono y el de nitrógeno respecto al sustituyente Y (ver Esquema III.3), pudiéndose encontrar ambas formas en equilibrio.^{17,18} Para especies metalloceno parece ser que la disposición con el nitrógeno interno, isómero *endo*,¹⁹ es el producto termodinámicamente más favorable, aunque para muchos compuestos se ha observado una disposición *exo* como única posible debida a impedimentos estéricos.^{20,21}



Esquema III.3.: Isómeros para ligandos del tipo η^2 .

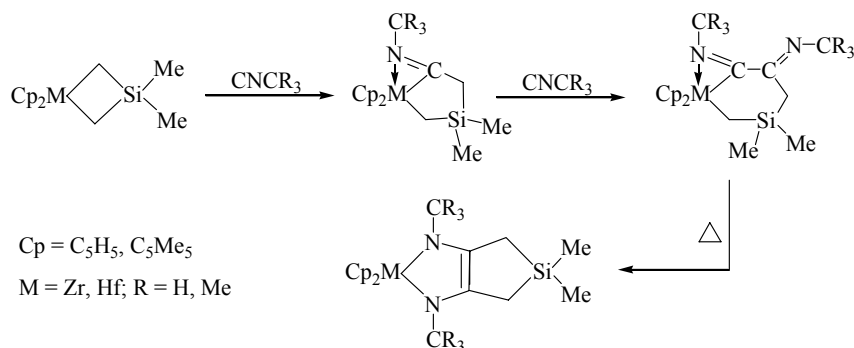
Una de las reacciones más importantes que experimentan los sistemas iminoacilo es la reacción de acoplamiento,²²⁻²⁵ inducida por el carácter carbenoide³ del átomo de carbono coordinado. Rothwell y colaboradores,^{9,23,26} describieron el estudio de una serie de complejos bis(η^2 -iminoacil)arilóxido de metales del grupo 4, para los que observaron la formación de derivados enodiamido por acoplamiento intramolecular de dos grupos η^2 -iminoacilo mediante tratamiento térmico suave.



Esquema III.4.: Acoplamiento intramolecular de dos grupos η^2 -iminoacilo.

Este comportamiento contrasta con el obtenido para los complejos metalaciclobutano de circonio y hafnio,^{25,27-30} estudiados por Petersen, en los cuales la segunda inserción se produce sobre el átomo de carbono del iminoacilo electrofílico, en lugar del segundo enlace metal-alquilo. La

reacción de acoplamiento en estos casos, implica la participación de un grupo iminoacilo y un intermedio imino-iminoacilo.



Esquema III.5.: Acoplamiento intramolecular de un grupo η^2 -iminoacilo y un intermedio imino-iminoacilo.

De igual manera, la primera inserción en uno de los enlaces Zr-R de las especies de 16 electrones Cp_2ZrR_2 , produce el complejo monoiminoacilo de 18 electrones, que ya no puede participar en una segunda inserción en el enlace Zr-R restante.^{18,31-34}

Esta diferencia de comportamiento demuestra que la presencia de un mínimo de dos orbitales vacantes en el centro metálico electrófilo del grupo 4, es un requisito indispensable para el acoplamiento directo de dos fragmentos iminoacilo.

Las reacciones de inserción en complejos *ansa*-ciclopentadienilamido de 14 electrones, en los que el centro metálico presenta una mayor deficiencia electrónica, han sido menos estudiadas. Petersen³⁵ ha demostrado que la segunda inserción de isocianuro en el enlace metal-alquilo y el posterior acoplamiento de los dos grupos iminoacilo para un complejo tetrametilciclopentadienilsililamido de circonio se produce fácilmente. Además, el estudio por difracción de rayos-X de los correspondientes complejos diiminoacilo, permite observar una disposición diferente para cada grupo iminoacilo, uno de los cuales sitúa el

nitrógeno en posición *endo* (N-inside) mientras que el otro lo sitúa en posición *exo* (N-outside).

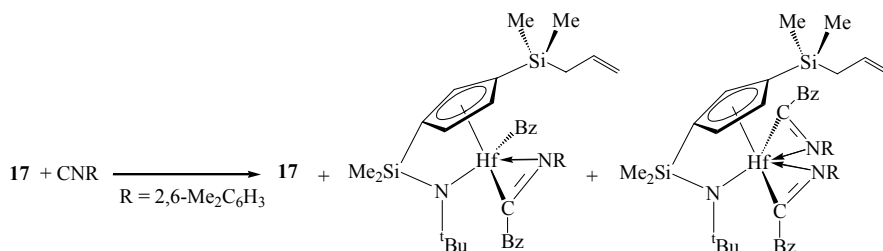
III.2. Reacciones de inserción en los complejos dialquilo [(1-alildimetilsilil)(3- η -^tbutilamidodimetilsilil)]- η^5 -ciclopentadienilo de titanio, circonio y hafnio.

III.2.1. Reacciones de las especies dialquilo con un equivalente de isocianuro.

La adición de un equivalente de CN(2,6-Me₂C₆H₃) a una disolución en C₆D₆ de los compuestos de titanio [Ti{ η^5 -C₅H₃(SiMe₂- η^1 -N^tBu)[SiMe₂(CH₂CH=CH₂)]}Me₂] **12** y [Ti{ η^5 -C₅H₃(SiMe₂- η^1 -N^tBu)[SiMe₂(CH₂CH=CH₂)]}Bz₂] **15** en un tubo de RMN a temperatura ambiente, permite observar la formación inmediata de los derivados monoiminoacilo, que desafortunadamente no son los productos finales de la reacción y evolucionan con el tiempo para dar otras especies que no pudieron ser identificadas.

La reacción de inserción de isocianuro en uno de los dos grupos alquilo no equivalentes de los complejos dimetilo **13**, **14** y dibencilo **16**, **17**, puede producir mezclas de dos diastereoisómeros, a menos que la reacción sea diastereoselectiva.³⁶ Sin embargo, cuando un equivalente de 2,6-dimetilfenilisocianuro se adiciona a los derivados dialquilo se obtiene una mezcla que contiene además del complejo iminoacilo correspondiente a la monoinserción y el derivado diiminoacilo procedente de la diinserción, el complejo dialquilo de partida sin reaccionar. No ha sido posible, en ningún caso, separar los productos de esta mezcla de reacción. Parece ser que el derivado diiminoacilo es el producto más estable y ni siquiera cuando se disminuyó de manera drástica la proporción de isocianuro respecto del compuesto dialquilo de partida, se consiguió evitar la presencia del producto de diinserción.

La reacción del compuesto de hafnio **17** [$\text{Hf}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})[\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]\}\text{Bz}_2$] con un equivalente de isocianuro, es la única reacción para la que se observó que la mezcla de especies resultante contenía un elevado porcentaje del producto de monoinserción, como consecuencia de la menor velocidad de inserción, posiblemente debida a la mayor estabilidad del enlace Hf-C y al aumento de tamaño del grupo alquilo.



Esquema III.6.: Reacción de inserción del compuesto **17**.

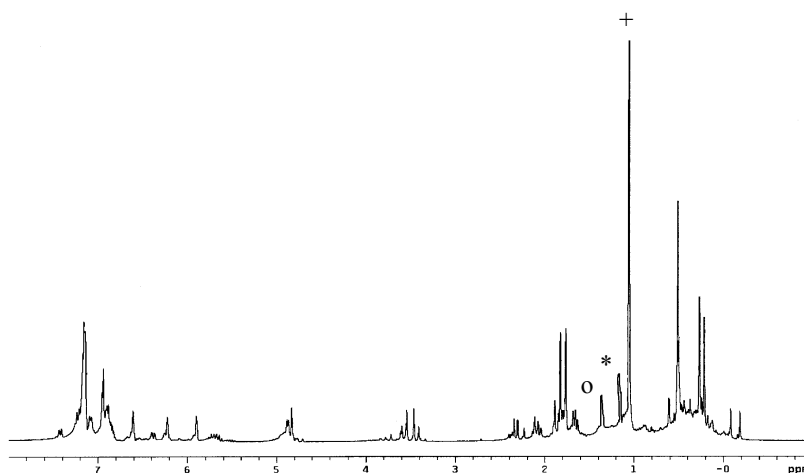
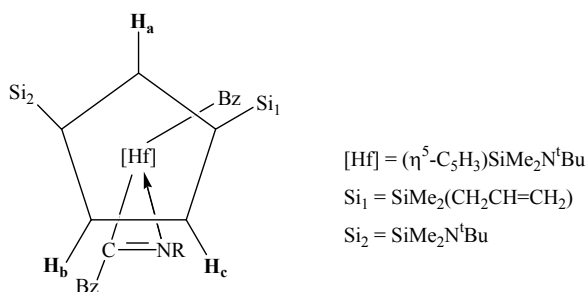


Figura III.1.: Espectro RMN- ^1H de reacción de inserción del compuesto **17**.

En la Figura III.1 se muestra el espectro de RMN- ^1H para la reacción de inserción del compuesto **17** en el que se observan claramente las señales correspondientes a los grupos *tert*-butilo el complejo de partida (o), el complejo de monoinserción (+), como producto mayoritario, y el derivado de diinserción (*).

Mediante la aplicación de técnicas RMN- ^1H NOESY-1D, podemos establecer cuál de los grupos alquilo participa en la primera inserción de isocianuro y qué disposición adopta el complejo η^2 que se forma.



Esquema III.7.: Disposición del complejo de monoinserción.

Cuando se excita el átomo de hidrógeno del anillo ciclopentadienilo que se encuentra entre los dos sustituyentes sililo (**H_a**, δ 6,61), se ven afectadas las señales correspondientes a los metilos unidos a silicio (δ 0,22, 0,27, 0,51) y los hidrógenos metilénicos del grupo bencilo que no migra (δ 2,31, 2,35). Al excitar el hidrógeno del anillo **H_b**, situado a δ 6,22, se observa que las señales afectadas son los metilos unidos a silicio, que se encuentran formando parte del puente (δ 0,51), la señal de uno de los hidrógenos metilénicos del grupo bencilo que migra (δ 3,54) y uno de los metilos arílicos del 2,6-dimetilfenilisocianuro insertado (δ 1,82). La excitación del último hidrógeno del anillo (**H_c**, δ 5,94) afecta a las señales de los metilos unidos a silicio, que se encuentran junto al grupo alilo (δ 0,22; 0,27) y a la señal correspondiente al metilo arílico del isocianuro insertado (δ 1,82).

A partir del análisis de estos experimentos, se ha podido concluir que la primera inserción de isocianuro se produce en el grupo alquilo que está más alejado del sustituyente alildimetilsililo, es decir, el que se encuentra menos impedido estéricamente. También se ha determinado que el isómero posicional del grupo η^2 -iminoacilo es el *endo*, como ocurre en la mayoría de estos derivados.

III.2.2. Síntesis de las especies diiminoacilo 23-26.

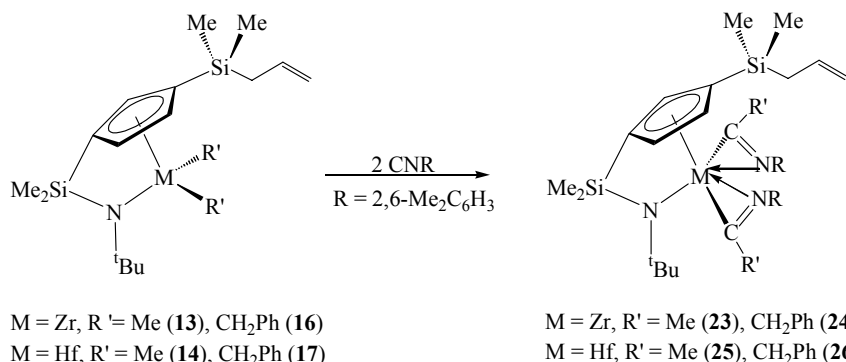
En este apartado describiremos los resultados del estudio de las reacciones de inserción de los complejos dialquilo **12-17**, con dos equivalentes de 2,6-dimetilfenilisocianuro. En un primer momento, el estudio se realizó a nivel de tubo de RMN valvulado con cierre de teflón, para un mejor seguimiento de las condiciones de reacción. Posteriormente, de acuerdo con los resultados obtenidos, algunas experiencias se han escalado a nivel preparativo.

Cuando la reacción de los compuestos de titanio **12** y **15** se lleva a cabo en C_6D_6 a temperatura ambiente con dos equivalentes de isocianuro, el resultado no es el esperado, observándose múltiples señales en el espectro de RMN- 1H que no pudieron ser asignadas.

La reacción de inserción de $[Zr\{\eta^5-C_5H_3(SiMe_2-\eta^1-N^tBu)[SiMe_2(CH_2CH=CH_2)]\}R_2]$ ($R = Me$, **13** y Bz , **16**) con dos equivalentes de 2,6-dimetilfenilisocianuro en tolueno a temperatura ambiente, conduce a la formación de los derivados diiminoacilo $[Zr\{\eta^5-C_5H_3(SiMe_2-\eta^1-N^tBu)[SiMe_2(CH_2CH=CH_2)]\}\{(\eta^2-CR=N(2,6-Me_2C_6H_3))_2\}]$ ($R = Me$, **23** y Bz , **24**), que se aíslan con rendimiento del 80% y 65% respectivamente.

Un tratamiento similar de los complejos **14** y **17**, en tolueno con dos equivalentes de isocianuro a temperatura ambiente, permite aislar los compuestos de diinserción $[Hf\{\eta^5-C_5H_3(SiMe_2-\eta^1-$

$N^tBu)[SiMe_2(CH_2CH=CH_2)]\} \{(\eta^2-CR=N(2,6-Me_2C_6H_3))_2\}$ ($R = Me$, **25** y **Bz**, **26**) respectivamente.



Esquema III.8.: Síntesis de los complejos **23-26**.

En los derivados metilo **13** y **14**, la inserción se produce más rápidamente que en los compuestos bencilo **16** y **17**, debido al menor requerimiento estérico del grupo alquilo.³⁷

La adición de un exceso de isocianuro a cualquiera de los derivados anteriores no produce ninguna transformación, como cabría esperar para compuestos de 18 electrones con dos grupos iminoacilo η^2 -coordinados.

Todos los compuestos sintetizados son productos aceitosos que presentan una elevada solubilidad en todos los disolventes orgánicos de uso común. Son inestables al aire y a la humedad, pero permanecen inalterados durante meses si se almacenan bajo atmósfera inerte.

III.2.3. Caracterización estructural.

Los complejos descritos anteriormente se han caracterizado por análisis elemental (en algunos casos) y espectroscopia de IR y RMN.

III.2.3.a. Estudio por espectroscopia de IR.

Estos compuestos presentan una banda de absorción en el espectro IR muy característica, que corresponde a la vibración de tensión del enlace $\nu(\text{C}=\text{N})$ del grupo η^2 -iminoacilo en el rango de 1540-1555 cm^{-1}

Tabla III.1.: Datos de IR de isocianuro y complejos 23-26.

Compuesto	$\nu(\text{C}=\text{N}), \text{cm}^{-1}$	Compuesto	$\nu(\text{C}=\text{N}), \text{cm}^{-1}$
CN(2,6-Me ₂ C ₆ H ₃) libre	2118	25	1550
23	1556	26	1541
24	1547		

III.2.3.b. Estudio por espectroscopia de RMN.

En las Tablas III.2-III.5 se recogen los datos de RMN-¹H (págs. 188-189) y ¹³C de los complejos diiminoacilo **23-26**, junto con las asignaciones realizadas.

Los complejos **23-26**, al igual que los productos dialquilo de partida, son moléculas asimétricas y por tanto, en el espectro de RMN-¹H se observa un sistema de espín ABC para los tres hidrógenos no equivalentes del anillo ciclopentadienilo. Además, presentan cuatro singletes (en ocasiones aparecen superpuestos) correspondientes a los grupos metilo unidos a silicio y las señales típicas del grupo alilo.

Las resonancias debidas a los grupos alquilo que migran en el proceso de inserción, se encuentran desplazadas a campo más bajo que las observadas para los compuestos precursores con enlaces metal-alquilo. Por otro lado, en el espectro de RMN-¹³C las señales que corresponden a los carbonos de dichos grupos alquilo se desplazan a campo más alto.¹⁷

La aparición de cuatro señales (ocasionalmente solapadas) para los cuatro metilos de los grupos xililo de los ligandos isocianuro insertados, muestra que la rotación alrededor de los enlaces N-arilo está impedida.^{38,39}

El estudio estructural de estos compuestos, mediante aplicación de técnicas NOESY-1D, no permitió establecer de manera clara la disposición *endo*(N-inside)-*exo*(N-outside) de los ligandos η^2 -iminoacilo, debido a la complejidad de los espectros obtenidos. Tampoco fue posible obtener monocristales adecuados para la resolución de la estructura por difracción de rayos-X de ninguno de los complejos estudiados.

La principal característica de los espectros de RMN- ^{13}C de estos complejos, es la presencia de dos señales situadas a campo bajo correspondientes al *Cipso* de los grupos η^2 -iminoacilo, que se encuentran dentro del intervalo esperado (δ 250,0-268,0). Este desplazamiento a campo bajo demuestra el carácter carbenoide de los carbonos iminoacílicos, así como su modo de coordinación η^2 .

Para los complejos de circonio, el estudio de las resonancias en los espectros de RMN- ^{13}C de los grupos *terc*-butilo permite obtener información sobre la naturaleza del enlace metal-amido puente. Si comparamos estos desplazamientos con los de los productos de partida se observa una disminución en la contribución π del enlace M-N, ya que el centro metálico es menos deficiente cuando posee dos grupos isocianuro insertados. Los valores de $\Delta\delta$ obtenidos para los complejos dialquilo **13** y **16** son respectivamente 21,3 y 23,9, mientras que en los compuestos diiminoacilo **23** y **24** se observa una disminución hasta 20,5 y 20,3.

Tabla III.2.: Datos de RMN (δ en ppm) para el compuesto **23**.

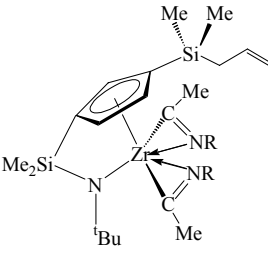
Compuesto	RMN- ^1H (C_6D_6)	RMN- ^{13}C (C_6D_6)
 <p>R = 2,6-Me₂C₆H₃</p> <p>23</p>	0,11 (s, 3H, SiMe ₂)	-2,7 (SiMe ₂)
	0,25 (s, 3H, SiMe ₂)	-2,5 (SiMe ₂)
	0,70 (s, 6H, SiMe ₂)	3,9 (SiMe ₂)
	1,11 (s, 9H, ^t Bu)	4,6 (SiMe ₂)
	1,62 (m, 2H, SiCH ₂)	18,4 (NMe ₂ C ₆ H ₃)
	1,89 (s, 3H, NMe ₂ C ₆ H ₃)	18,7 (NMe ₂ C ₆ H ₃)
	1,93 (s, 6H, NMe ₂ C ₆ H ₃)	18,9 (NMe ₂ C ₆ H ₃)
	1,96 (s, 3H, NMe ₂ C ₆ H ₃)	19,6 (NMe ₂ C ₆ H ₃)
	2,05 (s, 3H, Me)	24,2 (SiCH ₂)
	2,12 (s, 3H, Me)	25,5 (Me)
	4,90 (m, 2H, CH=CH ₂)	25,6 (Me)
	5,76 (m, 1H, CH=CH ₂)	35,3 (^t Bu)
	6,33 (m, 1H, C ₅ H ₃)	55,8 (C _{ipso} , ^t Bu)
	6,53 (m, 1H, C ₅ H ₃)	113,4 (CH=CH ₂)
	6,61 (m, 1H, C ₅ H ₃)	114,5 (C _{ipso} , C ₅ H ₃)
	6,90-7,00 (C ₆ H ₃)	119,2, 121,4, 121,7 (C ₅ H ₃)
		125,3-129,4 (C ₆ H ₃)
		129,9 (C _{ipso} , C ₅ H ₃)
		135,1 (CH=CH ₂)
		146,9 (NC)
		147,4 (NC)
		253,0 (η^2 -CMe)
		257,1 (η^2 -CMe)

Tabla III.3.: Datos de RMN (δ en ppm) para el compuesto **24**.

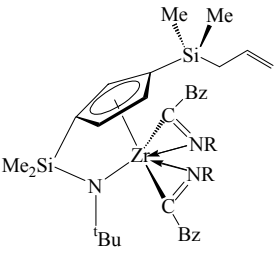
Compuesto	RMN- ^1H (C_6D_6)	RMN- ^{13}C (C_6D_6)
 <p>R = 2,6-$\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$</p> <p>24</p>	0,07 (s, 3H, SiMe_2)	-2,1 (SiMe_2)
	0,08 (s, 3H, SiMe_2)	-1,9 (SiMe_2)
	0,64 (s, 3H, SiMe_2)	4,2 (SiMe_2)
	0,74 (s, 3H, SiMe_2)	4,6 (SiMe_2)
	1,12 (s, 9H, ^tBu)	18,8 ($\text{NMe}_2\text{C}_6\text{H}_3$)
	1,45 (m, 2H, SiCH_2)	19,0 ($\text{NMe}_2\text{C}_6\text{H}_3$)
	1,65 (s, 3H, $\text{NMe}_2\text{C}_6\text{H}_3$)	20,1 ($\text{NMe}_2\text{C}_6\text{H}_3$)
	1,87 (s, 3H, $\text{NMe}_2\text{C}_6\text{H}_3$)	20,3 ($\text{NMe}_2\text{C}_6\text{H}_3$)
	1,97 (s, 3H, $\text{NMe}_2\text{C}_6\text{H}_3$)	26,2 (SiCH_2)
	2,12 (s, 3H, $\text{NMe}_2\text{C}_6\text{H}_3$)	36,1 (^tBu)
	3,47 (d, 1H, $^2J = 14,5$ Hz, CH_2Ph)	45,7 (CH_2Ph)
		46,1 (CH_2Ph)
	3,60 (d, 1H, $^2J = 17,3$ Hz, CH_2Ph)	56,4 ($\text{C}_{\text{ipso}}, ^t\text{Bu}$)
		113,6 ($\text{CH}=\text{CH}_2$)
	3,64 (d, 1H, $^2J = 14,5$ Hz, CH_2Ph)	115,4 ($\text{C}_{\text{ipso}}, \text{C}_5\text{H}_3$)
		117,1, 121,2, 123,0 (C_5H_3)
	3,80 (d, 1H, $^2J = 17,3$ Hz, CH_2Ph)	125,5-130,7 (C_6H_3)
		135,4 ($\text{CH}=\text{CH}_2$)
	4,85 (m, 2H, $\text{CH}=\text{CH}_2$)	137,7, 137,8, 147,5, 148,3
	5,63 (m, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$)	($\text{C}_{\text{ipso}}, \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_3$)
	6,10 (m, 1H, C_5H_3)	253,0 ($\eta^2\text{-CBz}$)
	6,21 (m, 1H, C_5H_3)	257,1 ($\eta^2\text{-CBz}$)
	6,84 (m, 1H, C_5H_3)	
	6,50-7,40 (C_6H_3 y C_6H_5)	

Tabla III.4.: Datos de RMN (δ en ppm) para el compuesto **25**.

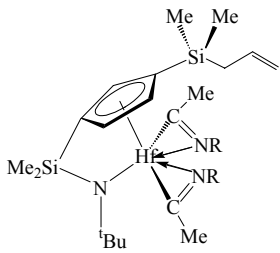
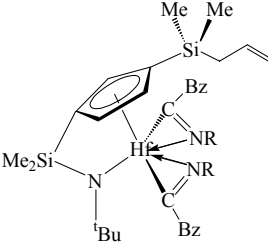
Compuesto	RMN- ^1H (C_6D_6)	RMN- ^{13}C (C_6D_6)
 <p>R = 2,6-Me₂C₆H₃</p> <p>25</p>	0,09 (s, 3H, SiMe ₂)	-2,8 (SiMe ₂)
	0,25 (s, 3H, SiMe ₂)	-2,5 (SiMe ₂)
	0,67 (s, 3H, SiMe ₂)	4,1 (SiMe ₂)
	0,70 (s, 3H, SiMe ₂)	4,6 (SiMe ₂)
	1,08 (s, 9H, ^t Bu)	18,5 (NMe ₂ C ₆ H ₃)
	1,59 (m, 2H, SiCH ₂)	18,6 (NMe ₂ C ₆ H ₃)
	1,95 (s, 3H, NMe ₂ C ₆ H ₃)	18,8 (NMe ₂ C ₆ H ₃)
	1,96 (s, 6H, NMe ₂ C ₆ H ₃)	19,8 (NMe ₂ C ₆ H ₃)
	1,98 (s, 3H, NMe ₂ C ₆ H ₃)	24,6 (SiCH ₂)
	2,10 (s, 3H, Me)	25,7 (Me)
	2,19 (s, 3H, Me)	25,9 (Me)
	4,86 (m, 2H, CH=CH ₂)	35,5 (^t Bu)
	5,72 (m, 1H, CH=CH ₂)	55,5 (C _{ipso} , ^t Bu)
	6,27 (m, 1H, C ₅ H ₃)	113,4 (CH=CH ₂)
	6,46 (m, 2H, C ₅ H ₃)	114,1 (C _{ipso} , C ₅ H ₃)
	6,95-7,00 (C ₆ H ₃)	118,3, 120,3, 120,8, (C ₅ H ₃)
		125,3-129,5 (C ₆ H ₃)
		130,5 (C _{ipso} , C ₅ H ₃)
		135,1 (CH=CH ₂)
		146,3 (NC)
		146,8 (NC)
		262,3 (η^2 -CMe)
		268,6 (η^2 -CMe)

Tabla III.5.: Datos de RMN (δ en ppm) para el compuesto **26**.

Compuesto	RMN- ^1H (C_6D_6)	RMN- ^{13}C (C_6D_6)
 <p>R = 2,6-Me₂C₆H₃</p> <p>26</p>	0,06 (s, 3H, SiMe ₂)	-2,5 (SiMe ₂)
	0,09 (s, 3H, SiMe ₂)	-2,3 (SiMe ₂)
	0,64 (s, 3H, SiMe ₂)	3,9 (SiMe ₂)
	0,71 (s, 3H, SiMe ₂)	4,5 (SiMe ₂)
	1,11 (s, 9H, ^t Bu)	18,6 (NMe ₂ C ₆ H ₃)
	1,44 (m, 2H, SiCH ₂)	19,7 (NMe ₂ C ₆ H ₃)
	1,72 (s, 3H, NMe ₂ C ₆ H ₃)	20,0 (NMe ₂ C ₆ H ₃)
	1,89 (s, 3H, NMe ₂ C ₆ H ₃)	25,9 (SiCH ₂)
	2,00 (s, 3H, NMe ₂ C ₆ H ₃)	36,0 (^t Bu)
	2,11 (s, 3H, NMe ₂ C ₆ H ₃)	45,8 (CH ₂ Ph)
	3,54 (d, 1H, ² J = 14,5 Hz, CH ₂ Ph)	46,2 (CH ₂ Ph)
		55,7 (C _{ipso} , ^t Bu)
	3,69 (d, 1H, ² J = 16,9 Hz, CH ₂ Ph)	113,3 (CH=CH ₂)
		115,8 (C _{ipso} , C ₅ H ₃)
	3,72 (d, 1H, ² J = 14,5 Hz, CH ₂ Ph)	120,2, 125,4, 126,7 (C ₅ H ₃)
		128,5-130,4 (C ₆ H ₃)
	3,86 (d, 1H, ² J = 16,9 Hz, CH ₂ Ph)	129,2 (C _{ipso} , C ₅ H ₃)
		135,1 (CH=CH ₂)
	4,83 (m, 2H, CH=CH ₂)	137,4, 137,5, 147,0, 147,5 (C _{ipso} , C ₆ H ₃ , C ₆ H ₅)
	5,62 (m, 1H, CH=CH ₂)	
	6,09 (m, 1H, C ₅ H ₃)	261,2 (η^2 -CBz)
	6,21 (m, 1H, C ₅ H ₃)	265,4 (η^2 -CBz)
	6,72 (m, 1H, C ₅ H ₃)	
	6,55-7,35 (m, C ₆ H ₃ y C ₆ H ₅)	

III.3. Reacciones de acoplamiento intramolecular.

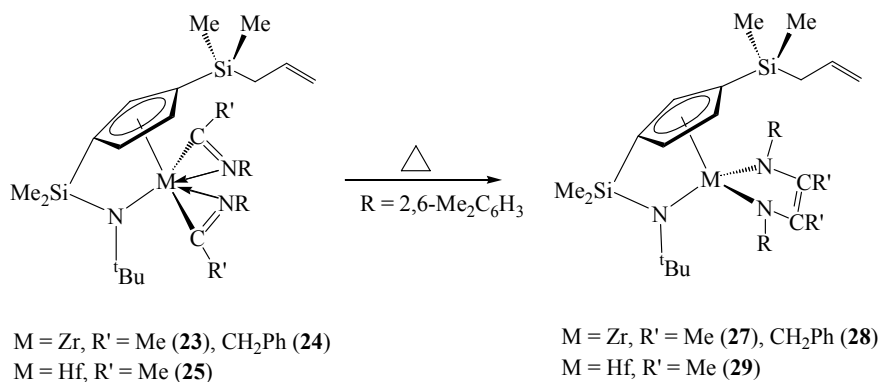
III.3.1. Síntesis de los complejos diazacirconaciclopenteno 27-29.

Como se mencionó en el apartado anterior, las reacciones de acoplamiento intramolecular se llevaron a cabo primeramente en tubo de RMN para optimizar las condiciones de reacción. Posteriormente, dichas experiencias se escalaron a nivel preparativo en ampollas con llave de teflón y empleando tolueno como disolvente. El calentamiento de los complejos **23**, **24** y **25**, provoca el acoplamiento C-C de los dos ligandos iminoacilo obteniéndose los respectivos complejos enodiamido cíclicos **27**, **28** y **29**. En el caso del complejo **26**, no ha sido posible aislar el derivado

diazacirconaciclopenteno correspondiente a pesar de tratarlo a 90°C durante varios días, obteniéndose finalmente una mezcla de productos que no pudieron ser identificados.

El tratamiento térmico exigido para la transformación de los derivados **23**, **24** y **25**, se ve influenciado principalmente por el tamaño del grupo alquilo (en nuestro caso, metilo o bencilo). Así, la formación del derivado metilo $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})[\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]\}\{\eta^1\text{-N(2,6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{CMe}=\text{CMe-}\eta^1\text{-N(2,6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)\}\}]$ **27** se produce en dos días a 70°C, mientras que para conseguir el correspondiente derivado bencilo $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})[\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]\}\{\eta^1\text{-N(2,6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{CBz}=\text{CBz-}\eta^1\text{-N(2,6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)\}\}]$ **28** es necesario calentar a 80°C durante cuatro días. Si se comparan las condiciones de reacción de los complejos metilo **27** y **29**, también se observa que la velocidad de acoplamiento depende del centro metálico, siendo la reacción del complejo de circonio ligeramente más rápida que la de hafnio, debido a la mayor estabilidad que presentan los enlaces Hf-C.

Los complejos **27-29** se aíslan como aceites viscosos muy solubles en todos los disolventes orgánicos de uso común, siendo sensibles al aire y a la humedad.



Esquema III.9.: Síntesis de los complejos **27**, **28** y **29**.

III.3.2. Caracterización estructural.

Los complejos descritos anteriormente se han caracterizado por análisis elemental (cuando ha sido posible) y espectroscopia de IR y RMN.

III.3.2.a. Estudio por espectroscopia de IR.

En los espectros de IR de estos compuestos se observa la desaparición de la banda de vibración de enlace $\nu(\text{C}=\text{N})$ del complejo de partida, mientras que aparece una nueva banda intensa para la vibración $\nu(\text{C}-\text{N})$ (Tabla III.6).

No fue posible asignar la banda de absorción correspondiente a la vibración de tensión de enlace $\nu(\text{C}=\text{C})$ porque es de baja intensidad y se encuentra en el intervalo de $1690\text{-}1590\text{ cm}^{-1}$ solapada con la banda de absorción $\nu(\text{C}=\text{C})$ del grupo alilo que es más intensa.

Tabla III.6.: Datos de IR de los complejos **27**, **28** y **29**.

Compuesto	$\nu(\text{C}-\text{N}), \text{cm}^{-1}$	Compuesto	$\nu(\text{C}-\text{N}), \text{cm}^{-1}$
27	1359	29	1261
28	1377		

III.3.2.b. Estudio por espectroscopia de RMN.

En las Tablas III.7-III.9 se recogen los datos de RMN de ^1H y ^{13}C correspondientes a los compuestos **27**, **28** y **29**.

Los complejos **27-29** son moléculas asimétricas debido a la quiralidad inducida por la cara enantiotópica del anillo ciclopentadienilo 1,3-disililado con dos grupos sililo diferentes.

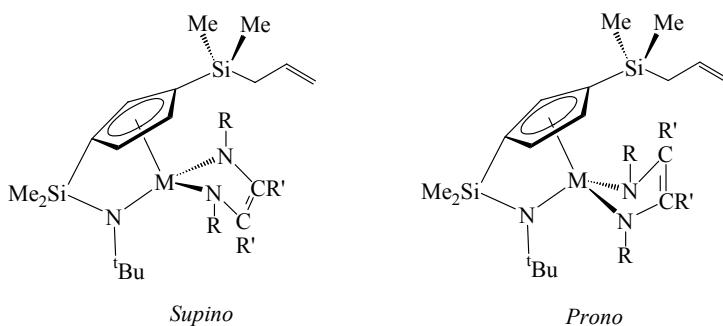
Los espectros de RMN- ^1H (págs. 190-191) presentan un juego de señales parecido al observado para los respectivos complejos iminoacilo. Se observa la aparición de cuatro singletes correspondientes a los metilos

de los anillos xililo y las resonancias de los grupos alquilo, que se encuentran desplazadas a campo más bajo que en los complejos diiminoacilo de partida.

En los espectros de RMN- ^{13}C , no se observan las señales correspondientes a los carbonos iminoacílicos a campo bajo y sin embargo, aparecen dos nuevas resonancias en el rango de 111,0-112,0 ppm, que se asignan a los nuevos tipos de carbonos sp^2 .

Como ocurría en el apartado anterior, la contribución de enlace π del ligando puente *terc*-butilamido es menor que en los compuestos dialquilo de partida, debido a la presencia del grupo enodiamido, que provoca la disminución de $\Delta\delta$ hasta 19,8, 19,9 y 20,1 para los complejos **27**, **28** y **29**, respectivamente.

La información estructural que se deduce de los datos espectroscópicos, no permite establecer si el anillo 1,4-diazacirconaciclopenteno presenta una conformación *prono* o *supino* con relación al anillo ciclopentadienilo. Desafortunadamente, no ha sido posible obtener un monocristal adecuado para la resolución de la estructura por difracción de rayos-X de estas especies.



Esquema III.10.: Posibles conformaciones de los complejos **27-29**.

Estructuras similares obtenidas en complejos 1,4-diazacirconaciclopenteno con el ligando 1,6-dimetilfenilo para $R' = \text{Me}$ ³⁵ y para $R' = \text{Bz}$,⁴⁰ adoptan una conformación *supino* impuesta por factores estéricos

Tabla III.7.: Datos de RMN (δ en ppm) para el compuesto 27.

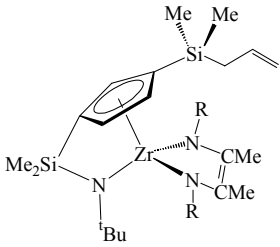
Compuesto	RMN- ¹ H (C ₆ D ₆)	RMN- ¹³ C (C ₆ D ₆)
 <p>R = 2,6-Me₂C₆H₃</p> <p>27</p>	-0,22 (s, 3H, SiMe ₂)	-4,0 (SiMe ₂)
	-0,12 (s, 3H, SiMe ₂)	-3,3 (SiMe ₂)
	0,65 (s, 3H, SiMe ₂)	3,9 (SiMe ₂)
	0,68 (s, 3H, SiMe ₂)	4,0 (SiMe ₂)
	1,08 (s, 9H, ^t Bu)	17,3 (NMe ₂ C ₆ H ₃)
	1,29 (m, 2H, SiCH ₂)	18,5 (NMe ₂ C ₆ H ₃)
	1,60 (s, 3H, NMe ₂ C ₆ H ₃)	20,0 (NMe ₂ C ₆ H ₃)
	1,61 (s, 3H, NMe ₂ C ₆ H ₃)	20,2 (NMe ₂ C ₆ H ₃)
	1,99 (s, 3H, NMe ₂ C ₆ H ₃)	21,4 (Me)
	2,06 (s, 3H, NMe ₂ C ₆ H ₃)	22,6 (Me)
	2,41 (s, 3H, Me)	24,7 (SiCH ₂)
	2,49 (s, 3H, Me)	35,6 (^t Bu)
	4,79 (m, 2H, CH=CH ₂)	55,7 (C _{ipso} , ^t Bu)
	5,53 (m, 1H, CH=CH ₂)	112,0, 112,1 (C=C)
	6,14 (m, 1H, C ₅ H ₃)	113,3 (CH=CH ₂)
	6,46 (m, 1H, C ₅ H ₃)	114,9 (C _{ipso} , C ₅ H ₃)
	6,65 (m, 1H, C ₅ H ₃)	123,3, 123,4, 124,6 (C ₅ H ₃)
	6,91-7,08 (C ₆ H ₃)	125,4-129,3 (C ₆ H ₃)
		129,5 (C _{ipso} , C ₅ H ₃)
		132,0, 132,5, 132,8, 133,2 (C _{ipso} , C ₆ H ₃)
		134,8 (CH=CH ₂)
		149,8 (NC)
		149,9 (NC)

Tabla III.8.: Datos de RMN (δ en ppm) para el compuesto 28.

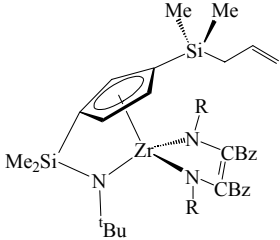
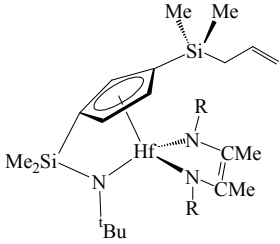
Compuesto	RMN- ¹ H (C ₆ D ₆)	RMN- ¹³ C (C ₆ D ₆)
 <p>R = 2,6-Me₂C₆H₃</p> <p>28</p>	-0,29 (s, 3H, SiMe ₂)	-4,7 (SiMe ₂)
	-0,15 (s, 3H, SiMe ₂)	-3,7 (SiMe ₂)
	0,63 (s, 3H, SiMe ₂)	3,1 (SiMe ₂)
	0,65 (s, 3H, SiMe ₂)	3,9 (SiMe ₂)
	1,01 (s, 9H, ^t Bu)	20,0 (NMe ₂ C ₆ H ₃)
	1,18 (m, 2H, SiCH ₂)	20,3 (NMe ₂ C ₆ H ₃)
	1,77 (s, 3H, NMe ₂ C ₆ H ₃)	21,5 (NMe ₂ C ₆ H ₃)
	1,98 (s, 3H, NMe ₂ C ₆ H ₃)	22,0 (NMe ₂ C ₆ H ₃)
	2,47 (s, 3H, NMe ₂ C ₆ H ₃)	24,5 (SiCH ₂)
	2,50 (s, 3H, NMe ₂ C ₆ H ₃)	35,6 (^t Bu)
	3,21 (d, 1H, ² J = 15,3 Hz, CH ₂ Ph)	38,3 (CH ₂ Ph)
	3,61 (d, 1H, ² J = 14,4 Hz, CH ₂ Ph)	39,2 (CH ₂ Ph)
	3,87 (d, 1H, ² J = 14,4 Hz, CH ₂ Ph)	55,5 (C _{ipso} , ^t Bu)
	4,35 (d, 1H, ² J = 15,3 Hz, CH ₂ Ph)	112,8 (C=C)
	4,76 (m, 2H, CH=CH ₂)	113,2 (CH=CH ₂)
	5,50(m, 1H, CH=CH ₂)	117,3 (C _{ipso} , C ₅ H ₃)
	6,11 (m, 1H, C ₅ H ₃)	123,3, 123,8, 124,8 (C ₅ H ₃)
	6,20 (m, 1H, C ₅ H ₃)	125,4 (C _{ipso} , C ₅ H ₃)
	6,59 (m, 1H, C ₅ H ₃)	125,8-129,0(C ₆ H ₃ y C ₆ H ₅)
	6,65-7,15 (C ₆ H ₃ y C ₆ H ₅)	134,7 (CH=CH ₂)
		138,6, 139,1, 149,4, 149,8 (C _{ipso} , C ₆ H ₃ , C ₆ H ₅)

Tabla III.9.: Datos de RMN (δ en ppm) para el compuesto **29**.

Compuesto	RMN- ¹ H (C ₆ D ₆)	RMN- ¹³ C (C ₆ D ₆)
 <p>R = 2,6-Me₂C₆H₃</p> <p>29</p>	-0,25 (s, 3H, SiMe ₂)	-4,4 (SiMe ₂)
	-0,12 (s, 3H, SiMe ₂)	-3,5 (SiMe ₂)
	0,64 (s, 3H, SiMe ₂)	3,4 (SiMe ₂)
	0,66 (s, 3H, SiMe ₂)	3,6 (SiMe ₂)
	1,10 (s, 9H, ^t Bu)	16,9 (NMe ₂ C ₆ H ₃)
	1,23 (m, 2H, SiCH ₂)	17,9 (NMe ₂ C ₆ H ₃)
	1,59 (s, 3H, NMe ₂ C ₆ H ₃)	19,8 (NMe ₂ C ₆ H ₃)
	1,62 (s, 3H, NMe ₂ C ₆ H ₃)	19,9 (NMe ₂ C ₆ H ₃)
	2,04 (s, 3H, NMe ₂ C ₆ H ₃)	21,2 (Me)
	2,09 (s, 3H, NMe ₂ C ₆ H ₃)	21,7 (Me)
	2,45 (s, 3H, Me)	24,5 (SiCH ₂)
	2,52 (s, 3H, Me)	35,7 (^t Bu)
	4,74 (m, 2H, CH=CH ₂)	55,5 (C _{ipso} , ^t Bu)
	5,50 (m, 1H, CH=CH ₂)	110,8, 111,2 (C=C)
	6,16 (m, 1H, C ₅ H ₃)	113,3 (CH=CH ₂)
	6,35 (m, 1H, C ₅ H ₃)	114,5 (C _{ipso} , C ₅ H ₃)
	6,53 (m, 1H, C ₅ H ₃)	122,7, 123,4, 124,5 (C ₅ H ₃)
	6,90-7,10 (C ₆ H ₃)	125,3-129,3 (C ₆ H ₃)
		129,5 (C _{ipso} , C ₅ H ₃)
		132,3, 133,2, 133,3, 133,8 (C _{ipso} , C ₆ H ₃)
		134,8 (CH=CH ₂)
		149,9 (NC)
		150,1 (NC)

III.4. Reacciones de inserción en los complejos monometilo **21** y **22**.

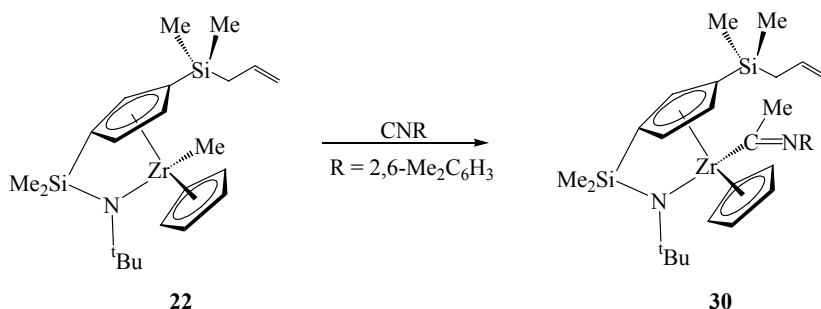
De igual manera que se hizo con los derivados dialquilo, se realizó el estudio del comportamiento en reacciones de inserción de los complejos [Ti{ η^5 -C₅H₃(SiMe₂- η^1 -N^tBu)[SiMe₂(CH₂CH=CH₂)]}(η^5 -C₅H₅)Me] **21** y [Zr{ η^5 -C₅H₃(SiMe₂- η^1 -N^tBu)[SiMe₂(CH₂CH=CH₂)]}(η^5 -C₅H₅)Me] **22** con 2,6-dimetilfenilisocianuro. La elevada estabilidad y menor acidez del centro metálico en estas especies electrónicamente saturadas de 18 electrones, si se considera que el grupo amido es un ligando dador de 3

electrones, podría ser un indicador de la baja tendencia a experimentar reacciones de inserción para este tipo de complejos.

Cuando se adiciona un equivalente de 2,6-dimetilfenilisocianuro a una disolución en C_6D_6 del compuesto de titanio **21** en un tubo de RMN a temperatura ambiente, no se observa ningún cambio, aunque después de transcurridas varias horas, el espectro de RMN- 1H presenta múltiples señales de especies que no pudieron ser identificadas. Sin embargo, la misma reacción con el complejo de circonio **22** conduce a la formación de una única especie monoiminoacilo que se describe a continuación.

III.4.1. Síntesis del derivado monoiminoacilo **30**.

La síntesis a nivel preparativo del compuesto $[Zr\{\eta^5-C_5H_3(SiMe_2-\eta^1-N^tBu)[SiMe_2(CH_2CH=CH_2)]\}\{(\eta^1-CMe=N(2,6-Me_2C_6H_3)(\eta^5-C_5H_5)\})]$ **30** se lleva a cabo mediante calentamiento a $85^\circ C$ de una mezcla equimolecular del complejo $[Zr\{\eta^5-C_5H_3(SiMe_2-\eta^1-N^tBu)[SiMe_2(CH_2CH=CH_2)]\}(\eta^5-C_5H_5)Me]$ **22** con isocianuro en tolueno durante 4 días, obteniéndose el producto deseado como un aceite viscoso muy soluble en todos los disolventes orgánicos de uso común y sensible al aire y la humedad.



Esquema III.11.: Síntesis del derivado iminoacilo **30**.

III.4.2. Caracterización estructural.

El compuesto **30** se ha caracterizado mediante análisis elemental, espectroscopia IR y RMN.

III.4.2.a. Estudio por espectroscopia de IR.

El espectro IR de este compuesto presenta la banda de absorción característica de la vibración de tensión $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1580 \text{ cm}^{-1}$ correspondiente al grupo iminoacilo. Aunque este valor es ligeramente superior al encontrado en las especies diiminoacilo **23-26** y está dentro del rango de valores de $\nu(\text{C}=\text{N})$ conocidos para una coordinación η^2 del grupo iminoacilo, no se puede considerar una información estructural suficiente para descartar una coordinación η^1 , como corresponde a una especie coordinativamente saturada, en la que el grupo imino compite con la capacidad dadora π del ligando amido.

III.4.2.b. Estudio por espectroscopia de RMN.

En la Tabla III.10 se recogen los datos de RMN- ^1H y ^{13}C del complejo iminoacilo **30**, junto con las asignaciones realizadas.

Los espectros del derivado **30** presentan el mismo sistema de señales que el complejo monometilo de partida **22**, junto con una nueva señal correspondiente al grupo iminoacilo.

El espectro de RMN- ^1H (pág. 191) confirma la inserción de isocianuro en el enlace metal-alquilo, que es responsable del desplazamiento a campo bajo que se observa para los protones del grupo metilo insertado, δ 2,02. En el espectro de RMN- ^{13}C aparece una señal a campo bajo (δ 247,5), correspondiente al átomo de carbono iminoacílico, cuyo valor es ligeramente inferior al observado para las especies diiminoacilo anteriormente descritas.

El valor de $\Delta\delta$ obtenido para el complejo **30** (20,2) muestra una contribución de enlace π del grupo amido al centro metálico, pero este valor es inferior al observado para el complejo monometilo de partida **22** (21,7) debido a la competencia entre el grupo imino y el ligando amido comentado en el apartado anterior.

Aunque se ha representado en el Esquema III.8 y la Tabla III.10 el complejo **30** como un ligando coordinado η^1 , no es posible hacer una propuesta inequívoca de la situación de enlace del grupo iminoacilo sobre la base de los datos obtenidos por espectroscopia IR y de RMN. Desafortunadamente, no se han conseguido monocristales adecuados para completar el estudio estructural por difracción de rayos-X, que sería imprescindible para confirmar dicha propuesta.

Tabla III.10.: Datos de RMN (δ en ppm) para el compuesto **30**.

Compuesto	RMN- ^1H (C_6D_6)	RMN- ^{13}C (C_6D_6)
<p>R = 2,6-Me₂C₆H₃</p> <p>30</p>	0,32 (s, 3H, SiMe ₂)	-2,9 (SiMe ₂)
	0,35 (s, 3H, SiMe ₂)	-2,4 (SiMe ₂)
	0,63 (s, 3H, SiMe ₂)	3,1 (SiMe ₂)
	0,67 (s, 3H, SiMe ₂)	7,0 (SiMe ₂)
	1,20 (s, 9H, ^t Bu)	18,5 (NMe ₂ C ₆ H ₃)
	1,68 (m, 2H, SiCH ₂)	20,2 (Me)
	1,86 (s, 3H, NMe ₂ C ₆ H ₃)	24,5 (NMe ₂ C ₆ H ₃)
	1,89 (s, 3H, NMe ₂ C ₆ H ₃)	25,7 (SiCH ₂)
	2,02 (s, 3H, Me)	35,5 (^t Bu)
	4,95 (m, 2H, CH=CH ₂)	55,7 (C _{ipso} , ^t Bu)
	5,83 (m, 1H, CH=CH ₂)	108,7 (C ₅ H ₅)
	5,92 (s, 5H, C ₅ H ₅)	113,8 (CH=CH ₂)
	5,95 (m, 1H, C ₅ H ₃)	117,6, 118,9 (C _{ipso} , C ₅ H ₃)
	6,33 (m, 1H, C ₅ H ₃)	120,9, 125,2, 126,2 (C ₅ H ₃)
	6,43 (m, 1H, C ₅ H ₃)	128,7-130,2 (C ₆ H ₃)
	6,80-7,00 (C ₆ H ₃)	134,8 (CH=CH ₂)
		146,7 (NC)
		247,5 (CMe)

III.5. Referencias bibliográficas.

- (1) Yamamoto, A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1027.
- (2) Lauher, J. W.; Hoffmann, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 1729.
- (3) Tatsumi, K.; Nakamura, A.; Hofmann, P.; Stauffert, P.; Hoffmann, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 4440.
- (4) Hofmann, P.; Stauffert, P.; Tatsumi, K.; Nakamura, A.; Hoffmann, R. *Organometallics* **1985**, 4, 404.
- (5) De Angelis, F.; Sgamellotti, A.; Re, N. *Organometallics* **2000**, 19, 4904.
- (6) Alexander, J. J. *In The Chemistry of the Metal-Carbon Bond; Hartley, F.R., Ed; Wiley: New York* **1985**, Vol. 2.
- (7) Calderazzo, F. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1977**, 16, 299.
- (8) Kulhmann, E. J.; Alexander, J. J. *Coord. Chem. Rev.* **1980**, 33, 195.
- (9) Durfee, L. D.; Rothwell, I. P. *Chem. Rev.* **1988**, 88, 1059.
- (10) Wolczanski, P. T.; Bercaw, J. E. *Acc. Chem. Res.* **1980**, 13, 121.
- (11) Flood, T. C. *In Topics in Stereochemistry Geoffrey, G. L., Ed.; Wiley: New York* **1981**, Vol. 12, p. 83.
- (12) Wax, M. J.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 7028.
- (13) Singleton, E.; Osthuizen, H. E. *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, 22, 209.
- (14) Facchinetti, G.; Floriani, C. *J. Organomet. Chem.* **1974**, 71, C5.
- (15) Facchinetti, G.; Fochi, G.; Floriani, C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 1946.
- (16) Erker, G. *Acc. Chem. Res.* **1984**, 17, 103.
- (17) Chamberlain, L. R.; Durfee, L. D.; Fanwick, P. E.; Kobriger, L. M.; Latesky, S. L.; McMullen, A. K.; Rothwell, I. P.; Folting, K.; Huffman, J. C.; Streib, J. C.; Wang, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 390.
- (18) Lappert, M. F.; Luongthi, N. T.; Milne, C. R. C. *J. Organomet. Chem.* **1979**, 174, C35.
- (19) Adams, R. D.; Chodosh, D. F. *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 41.
- (20) Berg, F. J.; Petersen, J. L. *Tetrahedron* **1992**, 48, 4749.
- (21) Lubben, T. V.; Plössl, K.; Norton, J. R.; Miller, M. M.; Anderson, O. P. *Organometallics* **1992**, 11, 122.
- (22) Latesky, S. L.; McMullen, A. K.; Niccolai, G. P.; Rothwell, I. P.; Huffman, J. C. *Organometallics* **1985**, 4, 1896.
- (23) Chamberlain, L. R.; Durfee, L. D.; Fanwick, P. E.; Kobriger, L. M.; Latesky, S. L.; McMullen, A. K.; Steffey, B. D.; Rothwell, I. P.; Folting, K.; Huffman, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 6068.
- (24) Durfee, L. D.; McMullen, A. K.; Rothwell, I. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 1463.
- (25) Berg, F. J.; Petersen, J. L. *Organometallics* **1991**, 10, 1599.
- (26) McMullen, A. K.; Rothwell, I. P.; Huffman, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 1072.
- (27) Berg, F. J.; Petersen, J. L. *Organometallics* **1989**, 8, 2461.
- (28) Valero, C.; Grehl, M.; Wingbermhühle, D.; Kloppenburg, L.; Carpenetti, D.; Erker, G.; Petersen, J. L. *Organometallics* **1994**, 13, 415.
- (29) Berg, F. J.; Petersen, J. L. *Organometallics* **1993**, 12, 3890.
- (30) Kloppenburg, L.; Petersen, J. L. *Polyhedron* **1995**, 14, 69.
- (31) Wolczanski, P. T.; Bercaw, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 6450.
- (32) Lyszak, E. L.; O'Brien, J. P.; Kort, D. A.; Hendges, S. K.; Redding, R. N.; Bush, T. L.; Hermen, M. S.; Renkema, K. B.; Silver, M. E.; Huffman, J. C. *Organometallics* **1993**, 12, 338.

- (33) Barriola, A. M.; Cano, A. M.; Cuenca, T.; Fernández, F. J.; Gómez-Sal, P.; Manzanero, A.; Royo, P. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *542*, 247.
- (34) Antiñolo, A.; Fernández-Galán, R.; Gallego, B.; Otero, A.; Prashar, S.; Rodríguez, A. M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2626.
- (35) Kloppenburg, L.; Petersen, J. L. *Organometallics* **1997**, *16*, 3548.
- (36) Sebastián, A.; Royo, P.; Gómez-Sal, P.; de Arellano, C. R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 3814.
- (37) Sánchez-Nieves, J.; Royo, P.; Pellinghelli, M. A.; Tiripicchio, A. *Organometallics* **2000**, *19*, 3161.
- (38) Fandos, R.; Meetsma, A.; Teuben, J. H. *Organometallics* **1991**, *10*, 2665.
- (39) Martins, A. M.; Ascenso, J. R.; de Azevedo, C. G.; Dias, A. R.; Duarte, M. T.; da Silva, J. F.; Veiros, L. F.; Rodrigues, S. S. *Organometallics* **2003**, *22*, 4218.
- (40) Sebastián, A., *Tesis Doctoral*, Universidad de Alcalá, **2004**.

Capítulo IV

***Formación de especies catiónicas. Estudio de
procesos catalíticos de polimerización.***

IV.1. Formación de especies catiónicas.

IV.1.1. Antecedentes bibliográficos.

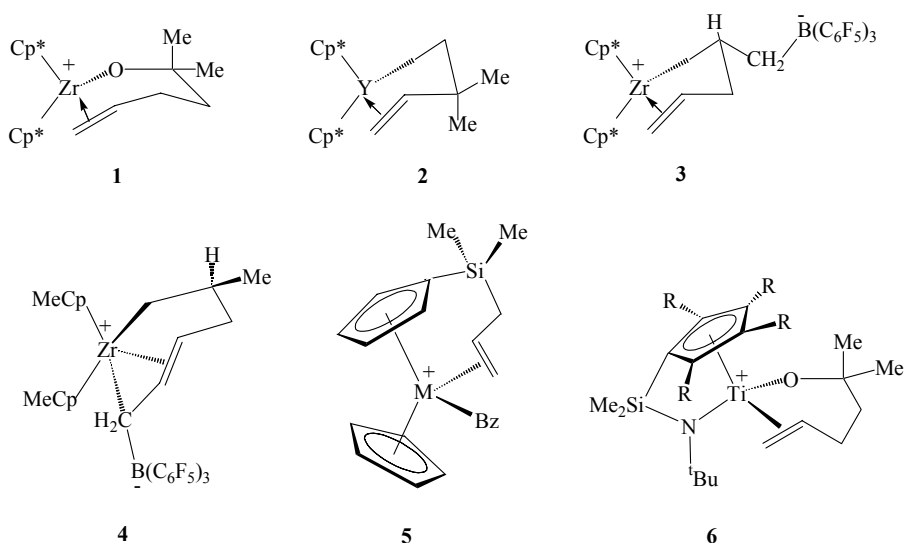
La coordinación de alqueno a un complejo alquilo catiónico de un metal del grupo 4, ha sido propuesta como un requisito fundamental para la propagación de la cadena en procesos de polimerización Ziegler-Natta.¹⁻¹¹ El estudio de este tipo de especies tiene un gran interés para determinar las características del enlace metal-alqueno, así como aspectos relevantes del mecanismo de polimerización.

La baja estabilidad de estos complejos debido a la ausencia de enlace π por la falta de retrodonación del ión d^0 , junto con la escasa capacidad dadora del alqueno, justifican que sean muy pocos los intermedios catiónicos alquil-alqueno de metales del grupo 4 que han podido ser aislados.

El diseño de especies en las que la olefina coordinada es estabilizada mediante un sistema quelato, ha permitido aislar y caracterizar el escaso número de complejos alquil-alqueno que aparecen en la bibliografía. La primera propuesta realizada en este sentido fue publicada por Jordan y colaboradores,¹² quienes caracterizaron el compuesto catiónico $[\text{ZrCp}^*_2(\eta^1\text{-OCMe}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}\eta^2\text{-CH=CH}_2))][\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ (**1**) (Esquema IV.1). Posteriormente, Casey¹³ estudió el comportamiento de un complejo neutro alquil-alqueno de ytrio $[\text{YCp}^*_2(\eta^1\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{-}\eta^2\text{-CH=CH}_2)]$ (**2**) y estudios similares consiguieron aislar especies zwitteriónicas de circonio^{14,15} (**3**)-(4).

En nuestro de grupo de investigación se realizó el estudio de los complejos catiónicos $[\text{MCp}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{-}\eta^2\text{-CH=CH}_2)\}(\text{CH}_2\text{Ph})][(\text{Bz})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ ($\text{M} = \text{Zr, Hf}$)^{16,17} (**5**) y $[\text{ZrCp}\{\eta^5\text{-C}_9\text{H}_6\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{-}\eta^2\text{-CH=CH}_2)\}(\text{CH}_2\text{Ph})][(\text{Bz})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ ¹⁸ con el sustituyente sililalilo. La presencia del átomo de Si en la cadena alquímica permite una mayor flexibilidad de la misma facilitando la formación de la

estructura quelato, además del aumento de la acidez del centro metálico y la estabilización de la carga positiva debida al efecto producido por la presencia del sustituyente β -silicio,^{19,20} que favorece la coordinación de la olefina.



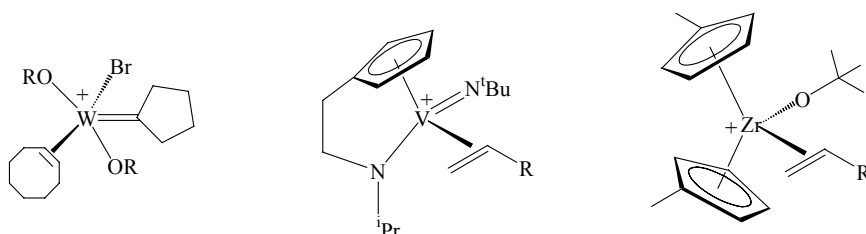
Esquema IV.1.: Complejos metal d^0 -olefina quelato.

El estudio de los datos de RMN y rayos-X obtenidos para estas especies quelato, permite concluir que el enlace entre el metal y el alqueno no es simétrico sino que produce la polarización de la olefina con acumulación de carga positiva en el carbono interno.²¹

Jordan y colaboradores²² han estudiado la especie catiónica $[Ti(\eta^5:\eta^1-C_5R_4SiMe_2N^tBu)\{\eta^1-OCMe_2(CH_2CH_2-\eta^2-CH=CH_2)\}][B(C_6F_5)_4]$ (6), considerada como modelo de las especies activas generadas en la polimerización catalizada por compuestos de "geometría forzada". Se ha observado que en este tipo de complejos, también se produce una polarización de la olefina análoga a la observada en los compuestos

metalloceno. El interés por estos sistemas catalíticos, ha dado lugar en los últimos años a la aparición de un gran número de estudios teóricos.²³⁻²⁹

Complejos metal d^0 -olefina no quelato son muy escasos en la bibliografía pero se han descrito algunas especies como el compuesto de W(VI),³⁰ y los complejos de V(V)^{31,32} y de Zr(IV)³³ con etileno y propileno coordinados, que se recogen en el Esquema IV.2.



Esquema IV.2.: Complejos metal d^0 -olefina no quelato.

Los cocatalizadores más ampliamente utilizados para generar la especie activa en el proceso de polimerización de α -olefinas con este tipo de catalizadores, pertenecen a los siguientes tipos de sustancias:

1. Alquilos de aluminio y metilaluminoxanos (MAO).

Breslow y Newburg³⁴ fueron los primeros en descubrir la capacidad de del compuesto Cp_2TiCl_2 para polimerizar etileno en condiciones suaves en presencia de Et_2AlCl . El estudio de este tipo de sistemas, contribuyó significativamente a una mejor comprensión del mecanismo de polimerización de olefinas.

Lo que más limitó el desarrollo de este tipo de cocatalizadores fue la inactividad de estos sistemas para la polimerización de propileno y α -olefinas más voluminosas, obligando a buscar otras especies que mejoraran la actividad de estos sistemas catalíticos. Un avance importante fue debido a Sinn y Kaminsky,³⁵ que observaron una elevada actividad en el sistema $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2/\text{AlMe}_3$, normalmente inactivo, cuando se adicionaba agua, lo

que originó el descubrimiento del metilaluminoxano (MAO) como un cocatalizador más efectivo que los alquilo de aluminio. Desde entonces ha sido ampliamente utilizado en las polimerizaciones llevadas a cabo por catalizadores Ziegler-Natta en fase homogénea.

El MAO se prepara mediante hidrólisis controlada de AlMe_3 y aunque su composición exacta no es conocida, normalmente se representa de manera simplificada como una cadena lineal o cíclica $[-\text{Al}(\text{Me})-\text{O}]_n$, siendo $n = 5-20$, conteniendo átomos de aluminio tetra y tri-coordinados y AlMe_3 libre.¹⁰

La función principal del MAO es la alquilación de los precatalizadores haluro y posterior eliminación de un grupo alquilo para generar la especie activa. Por otro lado, también puede actuar como limpiador del medio, eliminando trazas de agua, oxígeno u otras impurezas.

Uno de los inconvenientes del MAO, además del gran exceso que es necesario utilizar ($\text{Al/M} = 10^3-10^4$), radica en el desconocimiento de su composición y estructura exacta, lo que dificulta el estudio de las especies activas generadas en el proceso catalítico y lleva por tanto a la necesidad de desarrollar nuevos sistemas que permitan aislar y caracterizar dichas especies.

2. Sales.

Una alternativa a las sustancias anteriores fue el empleo, en cantidades estequiométricas, de distintos tipos de sales que fuesen capaces de retirar un grupo alquilo dejando un hueco de coordinación. La eliminación de alquilo se puede conseguir por oxidación del enlace M-alquilo, utilizando sales de plata $[\text{Ag}][\text{BPh}_4]$ o de ferroceno $[\text{Cp}_2\text{Fe}][\text{BPh}_4]$,⁴ así como la protonólisis mediante sales protonadas de amonio $[\text{PhNHMe}_2][\text{BPh}_4]$,³⁶ que fueron establecidas como rutas generales para la obtención de derivados catiónicos.

La presencia del anión borato $[\text{BPh}_4]^-$ en estas sales, da lugar a interacciones catión-anión fuertes a través del grupo arilo,^{37,38} lo que ha

orientado la búsqueda de otros aniones con menor capacidad coordinativa. El anión perfluorotetrafenilborato $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ utilizado por Turner,³⁹ demostró ser un excelente anión de escasa capacidad coordinativa, aunque en algunos casos se han podido detectar interacciones metal-fluoruro.^{40,41}

El uso de sales de amonio tales como $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, produce la liberación de aminas como subproductos, que pueden coordinarse al centro metálico. Una manera de evitar esa coordinación consiste en utilizar la denominada sal de tritilo $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, dando lugar a la liberación de CRPh_3 , siendo $\text{R} = \text{alquilo}$.⁷

Actualmente se han desarrollado nuevos cocatalizadores mediante la funcionalización de las sales de los fluoroarilboratos,^{25,42} mejorando propiedades como la solubilidad y estabilidad térmica, así como la efectividad catalítica.

3. Ácidos de Lewis.

La síntesis del tris(pentafluorofenil)borano, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, fue descrita en 1964 por Massey y Park^{43,44} pero no fue hasta 25 años más tarde cuando se empleó este compuesto como cocatalizador. Fueron Marks⁴⁵ y Ewen⁴⁶ quienes descubrieron independientemente, que el $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ junto con un alquil metaloceno del grupo 4 presentaba una elevada actividad catalítica. Además, Marks caracterizó estructuralmente la especie activa mediante estudio de rayos-X de un monocristal del complejo catiónico.

Este compuesto de boro presenta un fuerte carácter ácido⁴⁷ (entre BCl_3 y BF_3) junto a una gran estabilidad térmica y química,⁴⁸ lo que le ha convertido en uno de los cocatalizadores más utilizados para generar y estudiar la especie catiónica responsable de la polimerización.

Cuando esta sustancia reacciona con derivados metilo del tipo metaloceno o monociclopentadienilo, disocia uno de los grupos alquilo para generar la especie catiónica activa formando un anión metilborato que puede interaccionar con el catión a través del grupo metilo puente, dando una mayor estabilidad a este tipo de especies. En el caso de los derivados

bencilo, la deficiencia electrónica del centro metálico es parcialmente aliviada por coordinación benzalílica del grupo bencilo.

Más recientemente varios grupos de investigación han desarrollado un extenso número de nuevos y efectivos perfluoroarilboranos.⁴⁹⁻⁵¹

IV.1.2. Reacciones de los complejos dialquilo 12-17 con $B(C_6F_5)_3$.

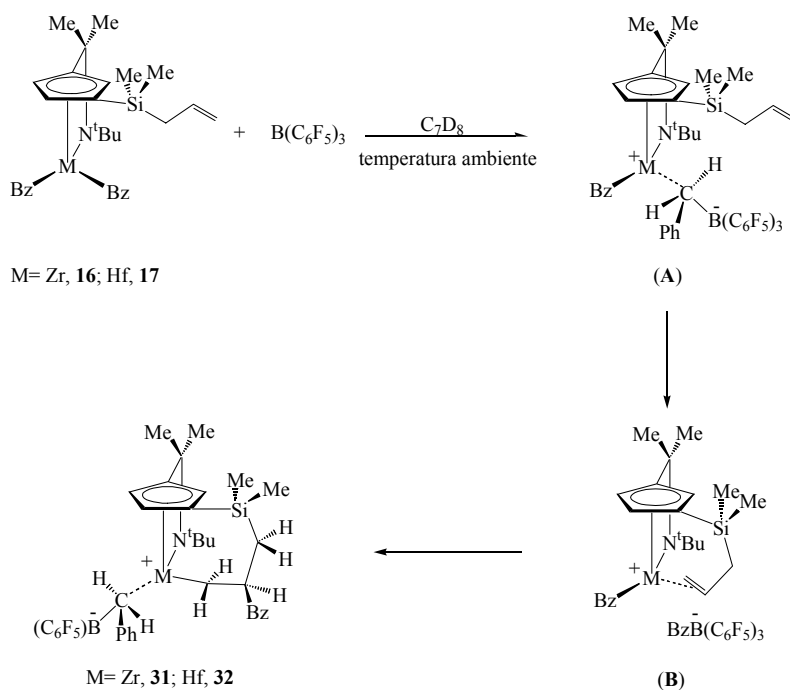
En este apartado se describe la formación y caracterización estructural de las especies catiónicas generadas mediante tratamiento de los complejos alquilo descritos en el Capítulo II con $B(C_6F_5)_3$, como ácido de Lewis. El estudio se ha realizado a temperatura ambiente, mediante seguimiento de las reacciones por espectroscopia de resonancia magnética nuclear, empleando tubos de RMN valvulados con cierre de teflón. Como disolvente se ha utilizado C_7D_8 , dada la baja solubilidad de las especies catiónicas formadas en disolventes menos polares como el C_6D_6 .

En las reacciones con los derivados dimetilo **12-14** se observó la formación del anión metilborato $[MeB(C_6F_5)_3]^-$ correspondiente, pero no ha sido posible la identificación de una única especie catiónica porque la aparición de otras reacciones laterales es responsable de la formación de especies cuya presencia dificulta el seguimiento de la reacción.

Del mismo modo, la reacción del complejo dibencilo de titanio $[Ti\{\eta^5-C_5H_3(SiMe_2-\eta^1-N^tBu)[SiMe_2(CH_2CH=CH_2)]\}(Bz)_2]$ **15** con un equivalente de $B(C_6F_5)_3$, conduce a la formación de una especie catiónica térmicamente inestable que finalmente se transforma en una mezcla de productos de descomposición que no pudo ser identificada. Por tanto, de todos los complejos dialquilo ensayados, únicamente los compuestos dibencilo de circonio **16** y hafnio **17**, conducen a la formación de especies estables en las condiciones de trabajo mencionadas.

IV.1.2.a. Formación de las especies catiónicas $[M\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})[\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{Ph})\text{CH}_2]\}\rangle]/[(\text{Bz})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ ($M = \text{Zr}, \text{Hf}$; **31**, **32**).

La adición de C_7D_8 a un tubo de RMN que contiene la mezcla del compuesto dibencilo **16** con el ácido de Lewis $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, en cantidades estequiométricas y a temperatura ambiente, conduce de manera inmediata a la formación de una disolución de color naranja, en la que se identifica la presencia de la nueva especie catiónica **31**, que no pudo ser recuperada por eliminación del disolvente. Del mismo modo, la reacción del complejo de hafnio **17** con un equivalente de $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ en C_7D_8 en un tubo de RMN, transcurre de manera similar a la observada para el complejo de circonio, conduciendo a la formación de la especie catiónica **32**.



Esquema IV.3.: Formación de los derivados catiónicos **31** y **32**.

La formación de los complejos **31-32** transcurre a través de una especie catiónica intermedia cuya vacante de coordinación es inicialmente bloqueada por el anión borato (**A**), que resulta ser finalmente desplazado por el extremo olefinico del grupo alilo (**B**). La inserción migratoria de la olefina coordinada en el enlace metal-bencilo conduce a la formación de los complejos **31-32**.

IV.1.2.b. Caracterización estructural de los complejos 31 y 32 mediante espectroscopia RMN.

Los espectros de RMN-¹H (pág. 192) y ¹³C registrados a temperatura ambiente para los complejos catiónicos de circonio **31** y hafnio **32** muestran la presencia de un sólo juego de señales, que corresponde a la formación de una especie única.

La formación de la especie catiónica se pone de manifiesto por la aparición en el espectro de RMN-¹H de dos señales anchas en torno a δ 3,50 que corresponden a los protones metilénicos de un grupo bencilo unido al boro del anión borato $[(\text{PhCH}_2)\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$, cuyo espectro de RMN-¹⁹F presenta la señal debida a F_{para} desplazada a campo más alto con respecto a la observada para triarilo de boro.⁴⁴

Los datos que se recogen en las Tablas IV.1 y IV.2 muestran que los complejos catiónicos **31** y **32** son asimétricos y originan espectros de RMN-¹H que presentan cuatro singletes para los grupos SiMe, tres multipletes para los hidrógenos del anillo ciclopentadienilo y un singlete intenso para el grupo ^tBu. Las señales correspondientes a los grupos anteriormente mencionados, aparecen a desplazamientos químicos más bajos (campo más alto) que sus respectivas especies neutras.^{52,53} Este comportamiento es contrario al que cabría esperar para la formación de centros metálicos catiónicos, lo que podría deberse a una mayor contribución π del grupo amido puente y/o a los efectos anisotrópicos del grupo fenilo del anión bencilborato.

Lo más característico de estas nuevas especies, es la desaparición del sistema de señales típico del grupo alilo libre y la presencia de siete multipletes a campo alto entre δ 0,20-2,60. A través de la aplicación de técnicas espectroscópicas TOCSY-1D (Figura IV.1.), que permiten establecer claramente la conectividad de los protones pertenecientes a un mismo sistema de acoplamiento y HMQC-2D, que determina la correlación directa ^1H - ^{13}C a través de acoplamientos 1J , se puede deducir que estos siete multipletes corresponden a una cadena alquílica, que procede de la inserción de la olefina coordinada al centro metálico, mediante migración del grupo bencilo al carbono interno del alqueno quelato.^{17,54}

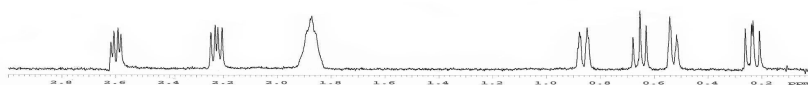


Figura IV.1.: TOCSY-1D del complejo **31**.

En efecto, las señales correspondientes a los protones metilénicos del grupo bencilo que migra, aparecen como un doblete de dobletes, debido al acoplamiento con el grupo CH, y desplazadas a campo más bajo en relación con los derivados dibencilo de partida, por la presencia de un centro catiónico y por estar unido a un átomo de carbono.

Todos los datos observados permiten asignar a los complejos **31** y **32** la estructura que se representa en el Esquema IV.4.

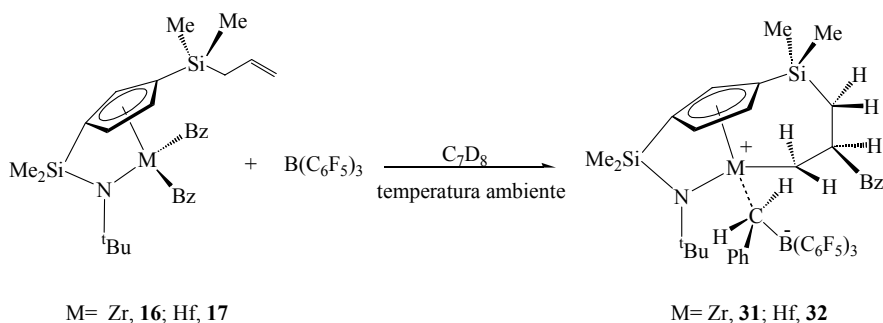
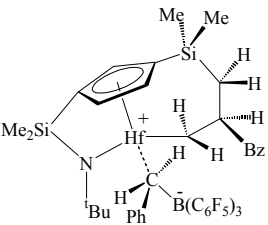

 Esquema IV.4.: Reactividad de los complejos **16** y **17** con $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$.

 Tabla IV.1.: Datos de RMN (δ en ppm) del complejo **31** en C_7D_8 .

Compuesto	RMN- ^1H	RMN- ^{13}C
<p style="text-align: center;">31</p>	-0,03 (s, 3H, SiMe_2)	-1,7 (SiMe_2)
	0,04 (s, 3H, SiMe_2)	-0,1 (SiMe_2)
	0,07 (s, 3H, SiMe_2)	1,0 (SiMe_2)
	0,14 (s, 3H, SiMe_2)	4,1 (SiMe_2)
	0,16 (m, 1H, SiCH_2)	24,3 (SiCH_2)
	0,47 (m, 1H, ZrCH_2)	33,8 (^tBu)
	0,58 (s, 9H, ^tBu)	35,0 (BCH_2Ph)
	0,63 (m, 1H, ZrCH_2)	41,4 (CH)
	0,79 (m, 1H, SiCH_2)	51,6 (PhCH_2)
	1,80 (m, 1H, CH)	59,2 ($\text{C}_{ipso}, ^t\text{Bu}$)
	2,16 (m, 1H, CH_2Ph)	63,5 (ZrCH_2)
	2,54 (m, 1H, CH_2Ph)	117,6 (C_5H_3)
	3,20 (br, 1H, BCH_2Ph)	118,0 ($\text{C}_{ipso}, \text{C}_5\text{H}_3$)
	3,34 (br, 1H, BCH_2Ph)	120,3 (C_5H_3)
	5,36 (m, 1H, C_5H_3)	121,8 (C_5H_3)
	5,69 (m, 1H, C_5H_3)	124,5-131,1 (C_6H_5)
	6,03 (m, 1H, C_5H_3)	134,9 (C_6F_5)
	5,87 (m, 1H, p- BCH_2Ph)	139,6 (C_6F_5)
	6,09 (m, 1H, m- BCH_2Ph)	141,4 ($\text{C}_{ipso}, \text{CH}_2\text{Ph}$)
	6,18 (m, 1H, m- BCH_2Ph)	146,3 (C_6F_5)
	6,71 (m, 1H, o- BCH_2Ph)	150,9 (C_6F_5)
	6,89 (m, 1H, o- BCH_2Ph)	158,8 ($\text{C}_{ipso}, \text{BCH}_2\text{Ph}$)
	6,96-7,14 (m, 5H, C_6H_5)	

Tabla IV.2.: Datos de RMN (δ en ppm) del complejo **32** en C_7D_8 .

Compuesto	RMN- 1H	RMN- ^{13}C
 <p style="text-align: center;">32</p>	-0,03 (s, 3H, SiMe ₂)	-1,7 (SiMe ₂)
	0,02 (s, 3H, SiMe ₂)	-0,1 (SiMe ₂)
	0,10 (s, 3H, SiMe ₂)	1,1 (SiMe ₂)
	0,16 (s, 3H, SiMe ₂)	4,2 (SiMe ₂)
	0,17 (m, 1H, SiCH ₂)	24,2 (SiCH ₂)
	0,24 (m, 1H, HfCH ₂)	34,1 (^{<i>t</i>} Bu)
	0,36 (m, 1H, HfCH ₂)	35,0 (BCH ₂ Ph)
	0,58 (s, 9H, ^{<i>t</i>} Bu)	41,3 (CH)
	0,82 (m, 1H, SiCH ₂)	53,0 (PhCH ₂)
	1,90 (m, 1H, CH)	58,5 (C _{ipso} , ^{<i>t</i>} Bu)
	2,23 (m, 1H, CH ₂ Ph)	64,8 (HfCH ₂)
	2,55 (m, 1H, CH ₂ Ph)	117,0 (C ₅ H ₃)
	3,20 (br, 1H, BCH ₂ Ph)	117,5 (C _{ipso} , C ₅ H ₃)
	3,35 (br, 1H, BCH ₂ Ph)	119,9 (C ₅ H ₃)
	5,30 (m, 1H, C ₅ H ₃)	121,9 (C ₅ H ₃)
	5,71 (m, 1H, C ₅ H ₃)	124,8-131,2 (C ₆ H ₅)
	5,99 (m, 1H, C ₅ H ₃)	135,8 (C ₆ F ₅)
	5,91 (m, 1H, p-BCH ₂ Ph)	139,2 (C ₆ F ₅)
	6,16 (m, 2H, m-BCH ₂ Ph)	141,6 (C _{ipso} , CH ₂ Ph)
	6,75 (m, 1H, o-BCH ₂ Ph)	147,0 (C ₆ F ₅)
	6,83 (m, 1H, o-BCH ₂ Ph)	150,1 (C ₆ F ₅)
	6,92-7,16 (m, 5H, C ₆ H ₅)	159,4 (C _{ipso} , BCH ₂ Ph)

De acuerdo con esta formulación, los complejos **31** y **32** son formalmente especies catiónicas de 12 electrones (centro metálico deficiente electrónica y coordinativamente), que se encuentran estabilizadas por coordinación del anión borato, observándose en los espectros de RMN- 1H dos resonancias anchas originadas por los dos hidrógenos diastereotópicos del grupo metileno puente entre boro y el centro metálico, además de cinco señales correspondientes a los protones aromáticos del grupo bencilo desplazadas a campo más alto del habitual.^{52,55-57} El desplazamiento a campo bajo del *Cipso* del anillo bencílico abstraído por el reactivo de boro, confirma la interacción con el metal. En efecto, los compuestos **31** y **32** presentan el *Cipso* a valores de δ 158,8 y 159,4 respectivamente, comparados con el valor observado para el anión libre a δ 148,5.^{54,58,59}

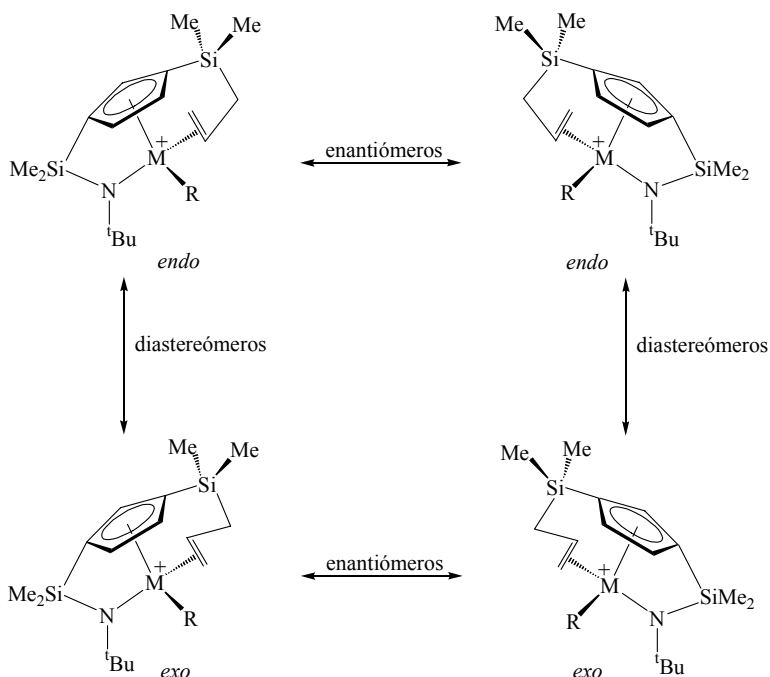
Los desplazamientos químicos observados en el espectro de RMN- ^{19}F en el complejo **31** son δ -131,1; -161,0; -165,2 y en el complejo **32** son δ -131,0; -161,1; -165,2 para los átomos de flúor *orto*, *para* y *meta*, respectivamente. La diferencia de desplazamiento químico entre las dos señales $\Delta\delta(\text{F}_{\text{para}}-\text{F}_{\text{meta}})$, son una buena prueba de la coordinación de los aniones alquilborato $[\text{RB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ a los complejos catiónicos. Como es bien conocido⁶⁰ un valor de $\Delta\delta$ comprendido entre 3,0-6,0 ppm, indica la existencia de dicha coordinación, mientras que un valor inferior a 3,0 ppm sugiere la ausencia de interacción del par iónico. Para las especies catiónicas **31** y **32** los valores encontrados son $\Delta\delta$ 4,2 y $\Delta\delta$ 4,1 respectivamente, avalando la coordinación del catión metálico al anión borato.

En los espectros de RMN- ^{13}C , se observa que los valores de $\Delta\delta[\text{C}_{\text{terc}}(^t\text{Bu})-\text{C}_{\text{Me}}(^t\text{Bu})]= 25,4(\text{Zr})$ y $24,4(\text{Hf})$, son superiores a los que presentan los correspondientes precursores neutros, avalando una mayor participación π en el enlace metal-amido de los derivados catiónicos.

IV.1.2.c. Discusión de los resultados observados en la formación de las especies catiónicas 31-32.

Como se ha discutido anteriormente, los complejos **16** y **17** son moléculas asimétricas debido a la presencia de un anillo 1,3-disililciclopentadienilo que, por tener dos grupos sililo distintos, posee caras enantiotópicas. Por este motivo, ambos compuestos estarán constituidos por una mezcla racémica de enantiómeros. Cuando se trata cualquiera de estos complejos con $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, la especie catiónica resultante posee un nuevo centro estereogénico en el átomo metálico y por tanto genera 4 estereoisómeros, es decir 2 diastereómeros, cada uno de ellos con su pareja de enantiómeros. Solamente el diastereómero que presenta el grupo sililo del anillo orientado del mismo lado que el hueco de coordinación, inicialmente bloqueado por el anión bencilborato

$[(\text{PhCH}_2)\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^+$, puede evolucionar a la especie con el extremo olefínico coordinado (Esquema IV.3). La cara enantiotópica del fragmento olefínico, origina la formación de dos diastereómeros *endo* y *exo*, según la orientación del carbono interno de la olefina respecto del sustituyente R.

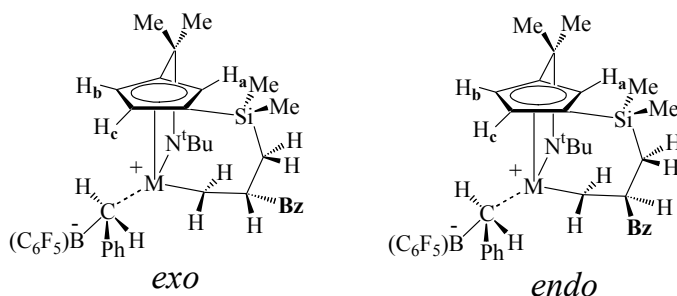


Esquema IV.5.: Estereoisómeros de los complejos metal-olefina.

Como ha sido descrito previamente,¹⁶ la coordinación de la olefina presenta un comportamiento dinámico que conduce a una rápida interconversión de los dos diastereómeros *endo* y *exo* mediante un proceso de asociación-disociación de la olefina débilmente coordinada al centro metálico.

Aunque los compuestos catiónicos **31** y **32** poseen otro centro estereogénico en el átomo de carbono terciario, que podría inducir dos posibles orientaciones, *exo* y *endo*, para el grupo bencilo que migra

respecto del hueco de coordinación, el estudio de RMN demuestra que el producto final es único, lo que significa que el proceso de inserción por migración de dicho grupo, solo se produce en uno de los isómeros.



Esquema IV.6.: Isómeros *exo* y *endo* de los complejos **31** y **32**.

Para poder determinar la estereoquímica de estos derivados se realizó un experimento NOESY-1D, que permite obtener información sobre la proximidad en el espacio de los protones. Cuando se excita el hidrógeno del átomo de carbono terciario situado a δ 1,80 (**31**) y δ 1,90 (**32**), se ven afectadas las señales δ 6,03 (**31**) y δ 5,99 (**32**) correspondientes al átomo H_a del anillo ciclopentadienilo, demostrando por tanto que el grupo bencilo migra a una posición interna o *endo* respecto del hueco de coordinación.

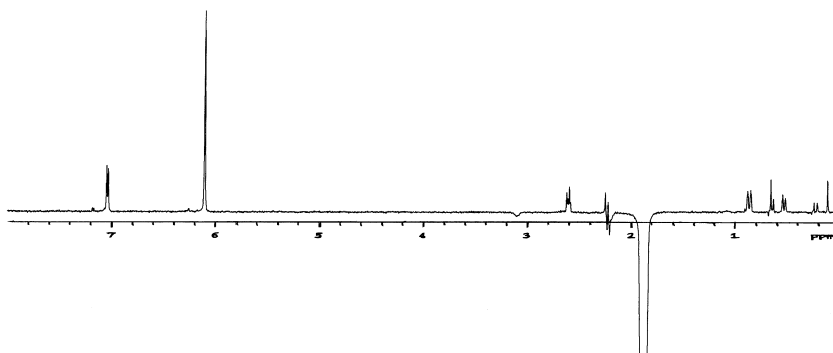


Figura IV.2.: NOESY-1D del complejo **31**.

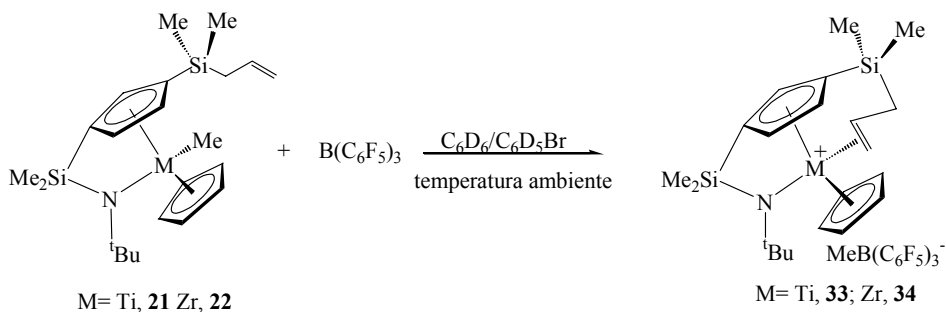
IV.1.3. Reacciones de los complejos monometilo **21** y **22** con $B(C_6F_5)_3$.

Continuando con los estudios de formación y caracterización estructural de las especies catiónicas derivadas de los complejos alquilo descritos en el Capítulo II, se realizó el seguimiento mediante RMN- 1H de las reacciones de los derivados monometilo **21** y **22** con el ácido de Lewis $B(C_6F_5)_3$ a temperatura ambiente.

Para estos experimentos se ha empleado como disolvente una mezcla de C_6D_6 / C_6D_5Br en una proporción 0,8:0,2, debido a la falta de solubilidad de las especies catiónicas tanto en C_6D_6 como en C_7D_8 .

IV.1.3.a. Formación de las especies catiónicas $[M\{\eta^5-C_5H_3(SiMe_2-\eta^1-N^tBu)(SiMe_2-\eta^2-CH_2CH=CH_2)\}(\eta^5-C_5H_5)][MeB(C_6F_5)_3]$ ($M = Ti, Zr$; **33**, **34**).

Las reacciones de los compuestos **21** y **22** con $B(C_6F_5)_3$, en una proporción molar 1:1 llevadas a cabo en tubo de RMN a temperatura ambiente y empleando C_6D_6 / C_6D_5Br como disolvente, conducen de manera instantánea a la formación de las correspondientes especies catiónicas **33** y **34**, que en este caso son estables en las citadas condiciones de reacción.



Esquema IV.6.: Formación de los derivados catiónicos **33** y **34**.

Como se representa en el Esquema IV.6, el ácido de Lewis disocia y recoge el grupo metilo unido al metal para formar el anión metilborato $[\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$, que permanece como anión libre, siendo el extremo olefínico del grupo sililalilo el que ocupa la posición de coordinación vacante. Considerando el grupo amido como un ligando dador de 3 electrones, los complejos catiónicos **33** y **34** son especies estables de 18 electrones, que no experimentan ninguna transformación posterior.

IV.1.3.b. Caracterización estructural de los complejos catiónicos 33-34 mediante espectroscopia RMN.

Los datos obtenidos en los espectros de RMN- ^1H y ^{13}C para los complejos **33** y **34** quedan recogidos en la Tablas IV.3 y IV.4.

La formación de las especies catiónicas queda avalada por la presencia de una señal ancha correspondiente al grupo MeB del anión $[\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ en torno a δ 1,20. La presencia del anión borato también es avalada por el desplazamiento en el espectro de RMN- ^{19}F , de la resonancia debida al F_{para} a campo más alto con respecto al valor observado para $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$.

Los espectros de RMN- ^1H (pág. 193) y ^{13}C muestran que se trata de especies asimétricas, ya que aparecen cuatro señales para los grupos SiMe y tres para los protones del anillo ciclopentadienilo sustituido. También se observan dos singletes intensos, uno a campo alto correspondiente al grupo ^tBu y otro a campo bajo, para el ligando ciclopentadienilo no sustituido. Todas estas señales se desplazan a campo más alto que las observadas en los derivados neutros, excepto uno de los hidrógenos del anillo ciclopentadienilo sustituido que aparece a campo más bajo.

La diferencia de desplazamiento de las dos señales observadas para el grupo *terc*-butilo en el espectro de RMN- ^{13}C indican la participación de enlace π del grupo amido. Así se observa que el valor de $\Delta\delta = 22,8$ para el complejo de circonio es mayor que el que presenta el derivado neutro ($\Delta\delta =$

21,7), demostrando una mayor participación de enlace π del ligando amido de la especie **34**. Sin embargo, en el complejo de titanio **33** el valor observado de $\Delta\delta = 23,6$ es inferior al encontrado para el alquilo neutro ($\Delta\delta = 27,1$) demostrando que la participación de enlace π del grupo amido es menor en la especie catiónica **33**, posiblemente debido al menor requerimiento electrónico del átomo de titanio como especie de 16 electrones.

Lo más destacable de estos nuevos complejos es la desaparición en los espectros de RMN- ^1H , de las señales características del grupo alilo libre y la presencia de cinco nuevos multipletes. La realización y estudio de los experimentos TOCSY-1D (Figura IV.3), HMQC-2D y HMBC-2D (correlaciones ^1H - ^{13}C a larga distancia) permitió determinar la naturaleza de estas especies, estabilizadas por coordinación intramolecular de la olefina al centro metálico.

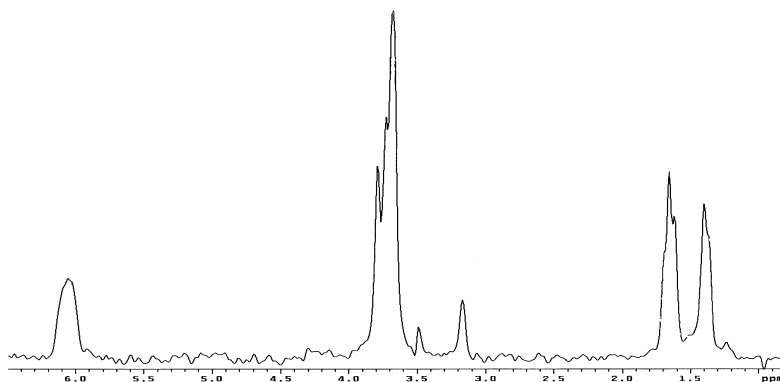


Figura IV.3.: Espectro TOCSY-1D del complejo **33**.

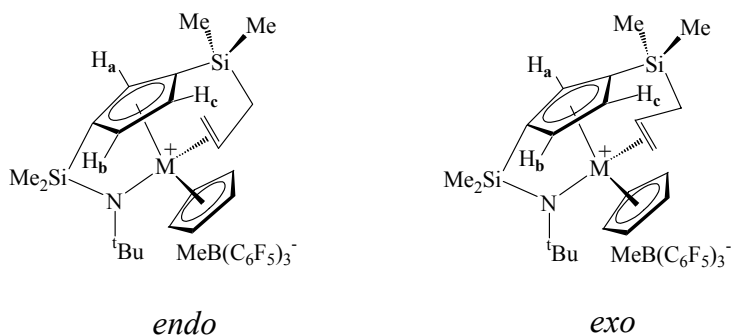
Las resonancias debidas a los protones olefínicos externos no equivalentes del grupo alilo, se desplazan a campo alto (**33**: δ 3,73, δ 3,80;

34: δ 4,07, δ 4,34), mientras que el protón unido al carbono interno aparece a campo más bajo (**33:** δ 6,10; **34:** δ 6,67) con respecto a los valores observados para los derivados neutros. Un comportamiento similar se observa en los espectros de RMN- ^{13}C , siendo la característica más destacable los desplazamientos a campo alto y bajo de los carbonos olefinicos externo e interno respectivamente (**33:** δ 93,6, δ 165,5; **34:** δ 97,8, δ 168,1). Los desplazamientos químicos observados sugieren que la olefina coordinada se encuentra polarizada con un aumento de carga positiva sobre el carbono interno.

Los desplazamientos químicos observados en el espectro de RMN- ^{19}F en el complejo **33** son δ -132,1; -164,4; -166,9 y en el complejo **34** son δ -132,8; -163,9; -166,6 para los átomos de flúor *orto*, *para* y *meta*, respectivamente. Como se ha comentado anteriormente, la coordinación del anión al centro metálico de los complejos catiónicos puede ser determinada por el valor de $\Delta\delta(\text{F}_{\text{para}}-\text{F}_{\text{meta}})$, observándose valores superiores a 3 ppm para complejos en los que existe interacción entre el anión y el centro metálico. Los valores encontrados para las especies catiónicas **33** y **34** son $\Delta\delta$ 2,5 y $\Delta\delta$ 2,7 respectivamente, mostrando como era de esperar, que no existe interacción entre el catión metálico y el anión borato. Otra prueba de la coordinación del anión metilborato $[\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ es el desplazamiento al que aparece el grupo alquilo del contra-ión. En general, cuando la señal aparece por debajo de δ 0,60,^{45,59,61} indica que no existe interacción con el catión y valores superiores a δ 1,00 indican la coordinación por interacción agóstica.⁶⁰ Las resonancias observadas δ 1,27 y δ 1,15 para los derivados **33** y **34** respectivamente, muestran la presencia de interacción del par iónico. Por tanto los datos experimentales no permiten hacer una propuesta definitiva en este sentido aunque es lógico pensar que debido a la saturación coordinativa que presentan los centros metálicos en dichas especies no se produzca interacción con el anión.

Los complejos **33** y **34** poseen dos centros estereogénicos, como son las caras enantiotópicas del ligando 1,3-disililciclopentadienilo y de la

olefina. Esto conduciría a la posible formación de 4 estereoisómeros, 2 diastereómeros, *exo* y *endo* (Esquema IV.7), cada uno de ellos con una pareja de enantiómeros. La diferencia estructural entre el isómero *exo* y *endo* radica en la orientación relativa del carbono interno de la olefina respecto del anillo ciclopentadienilo sin sustituir.



Esquema IV.7.: Isómeros *exo* y *endo* de los complejos **33** y **34**.

Los espectros de RMN- ^1H y ^{13}C anteriormente discutidos, muestran la presencia de una única especie, y por tanto para determinar la estereoquímica de estos compuestos se llevó a cabo la técnica espectroscópica NOESY-1D, que permite obtener información sobre la proximidad en el espacio de los protones de dichas especies (Figuras IV.4 y IV.5).

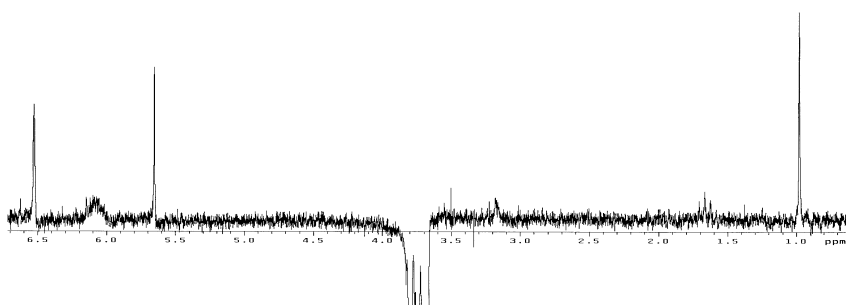


Figura IV.4.: Espectro NOESY-1D del complejo **33**.

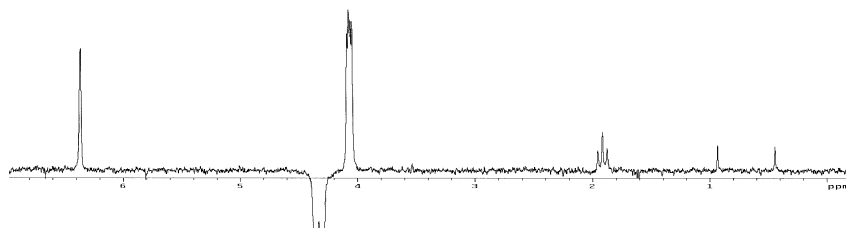


Figura IV.5.: Espectro NOESY-1D del complejo **34**.

El espectro NOESY realizado sobre la resonancia correspondiente a los hidrógenos del grupo metilénico terminal de la olefina (δ 3,73; 3,80) del complejo **33** muestran que los protones más próximos a dicho grupo son los hidrógenos del anillo ciclopentadienilo sin sustituir (δ 5,68) y el H_c del anillo sustituido (δ 6,56). Cuando se realiza una experiencia similar en el hidrógeno *trans* del grupo metilénico terminal de la olefina (δ 4,34) del complejo **34**, se observa que la señal más afectada es la correspondiente al átomo H_c (δ 6,36) del anillo sustituido. Estos resultados permiten concluir que la disposición del carbono interno de la olefina es *exo*.

Tabla IV.3.: Datos de RMN (δ en ppm) del complejo **33** en C_6D_6/C_6D_5Br

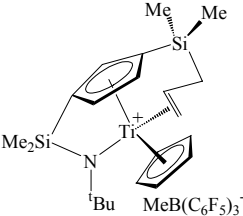
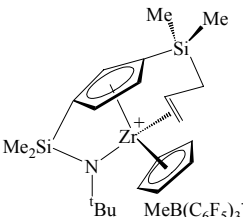
Compuesto	RMN- 1H	RMN- ^{13}C
 <p>33</p>	0,02 (s, 6H, SiMe ₂)	-4,7 (SiMe ₂)
	0,08 (s, 3H, SiMe ₂)	0,1 (SiMe ₂)
	0,47 (s, 3H, SiMe ₂)	1,0 (SiMe ₂)
	1,01 (s, 9H, ^t Bu)	4,7 (SiMe ₂)
	1,27 (br, 3H, MeB)	26,7 (SiCH ₂)
	1,43 (m, 1H, SiCH ₂)	11,0 (MeB)
	1,70 (m, 1H, SiCH ₂)	34,2 (^t Bu)
	3,73 (d, 1H, J = 8,7 Hz, CH _c)	57,8 (C _{ipso} , ^t Bu)
	3,80 (d, 1H, J = 17,1 Hz, CH _t)	93,6 (CH _c)
		113,3 (C ₅ H ₃)
		113,7 (C ₅ H ₅)
	4,85 (m, 1H, C ₅ H ₃)	133,3, 134,4 (C ₅ H ₃)
	5,68 (s, 5H, C ₅ H ₅)	135,6 (C ₆ F ₅)
	6,10 (m, 1H, CH _i)	138,7 (C ₆ F ₅)
	6,48 (m, 1H, C ₅ H ₃)	147,5 (C ₆ F ₅)
	6,56 (m, 1H, C ₅ H ₃)	150,8 (C ₆ F ₅)
		165,5 (CH _i)

Tabla IV.4.: Datos de RMN (δ en ppm) del complejo **34** en C_6D_6/C_6D_5Br

Compuesto	RMN- 1H	RMN- ^{13}C
 <p>34</p>	0,02 (s, 6H, SiMe ₂)	-4,3 (SiMe ₂)
	0,10 (s, 3H, SiMe ₂)	0,9 (SiMe ₂)
	0,16 (s, 3H, SiMe ₂)	1,3 (SiMe ₂)
	0,44 (s, 3H, SiMe ₂)	4,7 (SiMe ₂)
	0,94 (s, 9H, ^t Bu)	11,6 (MeB)
	1,15 (br, 3H, MeB)	28,9 (SiCH ₂)
	1,63 (m, 1H, SiCH ₂)	35,0 (^t Bu)
	1,92 (m, 1H, SiCH ₂)	57,8 (C _{ipso} , ^t Bu)
	4,07 (d, 1H, J = 8,1 Hz, CH _c)	97,8 (CH _c)
		112,7 (C ₅ H ₅)
	4,34 (d, 1H, J = 16,8 Hz, CH _t)	113,7 (C ₅ H ₃)
		130,3, 131,1 (C ₅ H ₃)
	5,31 (m, 1H, C ₅ H ₃)	135,7 (C ₆ F ₅)
	5,81 (s, 5H, C ₅ H ₅)	138,9 (C ₆ F ₅)
	6,36 (m, 2H, C ₅ H ₃)	147,7 (C ₆ F ₅)
	6,67 (m, 1H, CH _i)	151,0 (C ₆ F ₅)
		168,1 (CH _i)

IV.2. Estudio de procesos catalíticos de polimerización.

IV.2.1. Antecedentes bibliográficos.

La polimerización de olefinas catalizada por compuestos η^5 -ciclopentadienil- η^1 -amido de metales del grupo 4, también conocidos como "catalizadores de geometría forzada", ha recibido una gran atención en los últimos años, como demuestra el número de patentes registradas.⁶²⁻⁶⁷ Estos catalizadores de centro único presentan una esfera de coordinación más accesible que los sistemas metalloceno, permitiendo incorporar otras α -olefinas en copolimerización con etileno, tales como 1-hexeno, 1-octeno o estireno.^{62,63,68-71} Además, tienen la capacidad de producir polietileno lineal de baja densidad (LLDPE)⁷² con un elevado peso molecular y fácil procesabilidad, al presentar bajos niveles de largas cadenas de ramificación, como resultado de la incorporación de moléculas de polímero con grupos vinilo terminales en el centro activo del catalizador.⁷³

Cuando comparamos los llamados "complejos de geometría forzada" con los compuestos metalloceno, se observa en los primeros una mayor estabilidad térmica (temperaturas de polimerización de 160 °C), una menor reducción de los derivados de titanio frente al MAO y en general, un aumento en los pesos moleculares.⁷⁴

En estos sistemas, al igual que en otros catalizadores, se requiere un gran exceso de MAO (Al:M = 500-1000) para alcanzar actividades satisfactorias. La actividad catalítica de estos complejos con MAO es relativamente baja para su uso comercial, aunque se produce un aumento considerable en la misma cuando se emplea $B(C_6F_5)_3$ como cocatalizador.⁷²

Por otro lado, cuando se utilizan monómeros quirales como el propileno, la apertura en la esfera de coordinación del centro metálico dificulta el control de la estereoselectividad de la α -olefina, produciendo en la gran mayoría de los casos, polipropileno atáctico con un ligero porcentaje de sindiotáctico.⁷⁵ Normalmente, el polipropileno atáctico no

presenta punto de fusión debido a su naturaleza amorfa y frecuentemente encuentra aplicaciones como adhesivo y aditivo.

Otra de las ventajas de los compuestos η^5 -ciclopentadienil- η^1 -amido es que tienen un número de componentes que pueden ser sistemáticamente variados para alcanzar el comportamiento catalítico deseado. Así, los estudios de Canich⁷⁶ y Waymouth⁷⁷ muestran que la sustitución del anillo ciclopentadienilo presenta una limitada influencia en la estereorregularidad del polipropileno, mientras que la regiorregularidad y el peso molecular se ven bastante afectados. La naturaleza del puente también influye en la actividad catalítica,⁷⁸ así como los distintos tipos de sustituyentes amido, que afectan al peso molecular y estereoespecificidad⁷⁹ del polímero.

IV.2.2. Técnicas para la caracterización de los polímeros.

Las propiedades de un polímero están influenciadas por su microestructura y para poder establecerla se pueden utilizar una serie de técnicas como son la espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) e IR, calorimetría diferencial de barrido (DSC), GPC (Gel Permeation Chromatography). A continuación se revisan algunas de la técnicas de caracterización empleadas en esta Memoria.

GPC (Gel Permeation Chromatography).

Esta técnica consiste en hacer pasar una disolución de polímero a través de columnas de cromatografía con una distribución de poro determinada, que separan las cadenas poliméricas según su longitud, obteniéndose una curva de distribución de pesos moleculares. A partir de dicha curva se pueden determinar varios parámetros, como son el peso molecular promedio en número (M_n), el peso molecular promedio en peso (M_w) y la distribución de pesos moleculares o polidispersidad (M_w/M_n).

Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

En esta técnica se mide la diferencia en el flujo de calor entre la muestra del polímero y un material de referencia, durante varios ciclos de calentamiento-enfriamiento a una velocidad determinada. Los procesos de absorción o liberación de energía que sufre la muestra aparecen como picos endotérmicos o exotérmicos en una curva que registra la variación de flujo de calor producida.

Un polímero cristalino o parcialmente cristalino, presenta una temperatura a la cual desaparecen las cadenas poliméricas ordenadas y se produce un cambio de fase a estado fundido amorfo. Dicha transición es de primer orden y produce un pico ensanchado, por los distintos tamaños y configuraciones del polímero, cuyo máximo da lugar a la temperatura de fusión (T_m).

Si el polímero es amorfo, no existe una temperatura de fusión, aunque a una temperatura determinada se observan cambios en el material, pasando de un estado vítreo (conformación fija) a uno flexible (cambio de conformación) denominado temperatura de transición vítrea (T_g). Esta transición es de segundo orden y origina un cambio brusco en la forma de la curva registrada.

IV.2.3. Ensayos de polimerización y caracterización de los polímeros.

Una vez sintetizados los complejos dicloruro $[M\{\eta^5-C_5H_3(SiMe_2-\eta^1-N^tBu)[SiMe_2(CH_2CH=CH_2)]\}Cl_2]$ siendo $M = Ti$ (**6**), Zr (**7**), Hf (**8**) y los derivados dicitlopentadienilcloruro $[M\{\eta^5-C_5H_3(SiMe_2-\eta^1-N^tBu)[SiMe_2(CH_2CH=CH_2)]\}(\eta^5-C_5H_5)Cl]$ $M = Ti$ (**18**), Zr (**19**), Hf (**20**), se estudió su comportamiento catalítico en la polimerización de distintas olefinas. En los siguientes apartados se describen los resultados obtenidos en los estudios relacionados con procesos de polimerización de etileno,

estireno y de copolimerización etileno/1-hexeno en diferentes condiciones de trabajo.

IV.2.3.a. Polimerización de etileno con MAO.

Los distintos ensayos se realizaron utilizando MAO como cocatalizador en las condiciones que se especifican en la Tabla IV.5, empleando tolueno como disolvente.

Tabla IV.5.: Polimerización de etileno con los compuestos 6-8 y 18-20.

Complejo	Presión (atm)	Temp. (°C)	Tiempo (min.)	Actividad (Kg/mol.h.atm)	Tm ^d (°C)	M _w ^e	M _w /M _n ^e
6 ^a	3	30	30	6,9	133,4	150522	-
7 ^b	3	30	60	26,5	133,6	-	-
7 ^b	5	30	60	29,1	133,5	-	-
7 ^a	3	30	30	2,5	136,9	-	-
7 ^c	3	30	60	27,3	-	-	-
8 ^a	3	30	30	-	-	-	-
18 ^a	3	30	5	604	134,0	1240826	4,7
18 ^a	3	10	5	326	136,7	7927104	4,9
19 ^b	3	30	60	93,9	137,4	1233560	1,66
19 ^b	5	30	60	68,2	139,2	1424000	1,92
19 ^a	3	30	10	95	135,7	522642	3,6
20 ^a	3	30	10	32	135,8	-	-

^a $2,7 \times 10^{-5}$ moles de catalizador y Al/M = 500.

^b $4,4 \times 10^{-6}$ moles de catalizador y Al/M = 500.

^c $4,4 \times 10^{-6}$ moles de catalizador y Al/M = 1000.

^d Determinados por DSC.

^e Determinados por GPC.

Los resultados obtenidos en los distintos experimentos muestran que los complejos ciclopentadienil- η -amido **6** y **7**, que son catalizadores Ziegler-Natta típicos, tienen valores de actividad del mismo orden de

magnitud que los obtenidos con el complejo $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})\text{Cl}_2]$ (catalizador de Dow), empleado como referencia (8,6 Kg/mol.h.atm.) durante 30 minutos con una proporción molar MAO/M = 500, 3 atmósferas de presión y 30°C de temperatura. Sin embargo los complejos dicitopentadienilo con un solo enlace metal-cloro **18-20**, presentan una elevada actividad, tan alta en las especies de titanio y circonio que las polimerizaciones deben ser finalizadas tras 5 y 10 minutos respectivamente, debido al aumento de viscosidad de la disolución.

Para el compuesto dicloruro $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})[\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]\}\text{Cl}_2]$ **7**, se realizó un ensayo aumentando la proporción molar de MAO (Al/M = 1000) sin que se observase prácticamente variación en la actividad.

La inactividad del complejo de hafnio $[\text{Hf}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})[\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]\}\text{Cl}_2]$ **8** o la menor actividad del complejo $[\text{Hf}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})[\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]\}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cl}]$ **20**, es debida a una mayor estabilidad del enlace Hf-C, provocando una disminución en la velocidad de inserción del monómero y por tanto en el crecimiento de la cadena.⁸⁰

Con el compuesto de titanio $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})[\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]\}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cl}]$ **18** se llevaron a cabo medidas a dos temperaturas diferentes, observándose una disminución de la actividad catalítica al descender la temperatura de polimerización. Sin embargo, esa disminución de la temperatura dificulta de manera simultánea el proceso de β -eliminación aumentando la Tm y el peso molecular del polímero. Este complejo presenta una elevada actividad y transcurridos 5 minutos tuvo que darse por finalizada la polimerización, debido al aumento de viscosidad de la disolución que dificulta la difusión del monómero y la agitación de la reacción.

El complejo de circonio $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})[\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]\}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cl}]$ **19** apenas modifica su actividad cuando se aumenta la presión de etileno, aunque se observa un

aumento considerable de la actividad catalítica cuando se aumenta la concentración de catalizador.

Los valores de temperatura de fusión obtenidos para el catalizador **7** se encuentran en el intervalo característico de PE de alta densidad (HDPE) 120,0°C-135,0°C, dependiendo del número de ramificaciones. Cuando el polímero es lineal o presenta fracciones de alto peso molecular, el intervalo de temperatura asciende entre 137,5°C y 138,5°C, como queda avalado por los datos de peso molecular (Mw) obtenidos por GPC para el complejo **19**. Las curvas de distribución de pesos moleculares obtenidas para dicho compuesto son unimodales y estrechas, por lo que se puede deducir que solo existe un tipo de especie activa en la polimerización de etileno.

La mayor actividad y el elevado peso molecular de las muestras de PE obtenido por la especie **19**, sugiere que el mayor requerimiento estérico de los ligandos en ese sistema puede evitar los procesos de transferencia o terminación de cadena. También cabría esperar que el mecanismo de polimerización del compuesto **19**, que contiene un solo enlace metal-cloro, sea distinto que el del correspondiente complejo **7**, que es un catalizador Ziegler-Natta típico, aunque no disponemos de datos que permitan justificar la relación que existe entre el comportamiento observado y el mecanismo de polimerización.

Los datos de temperaturas de fusión (Tm) obtenidos a partir del análisis térmico mediante DSC de los demás experimentos, se encuentran en el rango que cabe esperar para polietileno de alta densidad con diferente grado de ramificación. Cabe destacar los valores de peso molecular muy elevado obtenidos en las muestras de PE con el complejo **18** y el aumento en la anchura de las curvas de polidispersidad en relación con todos los restantes ensayos.

IV.2.3.b. Polimerización de etileno con $B(C_6F_5)_3$.

Una vez estudiada la naturaleza de las especies catiónicas que se obtienen mediante tratamiento con un ácido de Lewis, como se describe en el apartado IV.1, se decidió utilizar estos sistemas para llevar a cabo pruebas de polimerización de etileno, para comparar su actividad. Los experimentos se realizaron en las mismas condiciones ensayadas en el apartado anterior, 30°C, 3 atmósferas de presión de etileno durante 30 minutos y usando $B(C_6F_5)_3$ como cocatalizador, en relación 1:1 con respecto al catalizador y TIBA (triisobutilaluminio) como agente limpiador, en proporción molar Al/M = 25.

Tabla IV.6.: Datos de polimerización etileno/ $B(C_6F_5)_3$.

Complejo	Actividad (Kg/mol.h.atm)	T _m (°C) ^a	M _w ^b	M _w /M _n ^b
31	14	131,3	468723	4,1
32	-	-	-	-
33	27	137,5	247902	3,6
34	41	136,9	181198	3,3

^a Determinados por DSC.

^b Determinados por GPC.

El compuesto de hafnio **32** no es activo en la polimerización de etileno, análogamente a lo observado para el derivado dicloruro **8**. Las especies catiónicas **33** y **34** obtenidas a partir de $B(C_6F_5)_3$ /TIBA, presentan una menor actividad y peso molecular de los polímeros que los complejos cloruro **18-19** con MAO. Esto se puede justificar si se tiene en cuenta que hay una menor concentración de limpiador en el medio cuando se emplea TIBA y por tanto aumentan las impurezas que pueden degradar la especie activa, disminuyendo la actividad y la longitud de la cadena polimérica. Además, otro dato a destacar entre los resultados obtenidos es la menor actividad observada para el compuesto **31**, como consecuencia de la

coordinación del anión borato $[(\text{PhCH}_2)\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$, que dificulta la entrada de la olefina y la formación de un nuevo enlace M-C.

Los datos de temperatura de fusión obtenidos por DSC, indican que se trata de muestras de PE de alta densidad.

IV.2.3.c. Polimerización de estireno con MAO.

A continuación se muestran los resultados obtenidos con los complejos de titanio **6** y **18** en la polimerización de estireno (Tabla IV.8). Sólo se estudiaron estos derivados, ya que los valores de actividad observados son muy inferiores a los encontrados para especies monociclopentadienilo de titanio, CpTiCl_3 , que son los catalizadores más frecuentemente empleados para obtener poliestireno sindiotáctico. Los experimentos se realizaron durante 30 minutos, usando MAO como cocatalizador en una proporción $\text{Al/Ti} = 500$. La cantidad de catalizador empleada, fue del orden de 2×10^{-5} moles en un volumen de reacción de 40 ml, usando 5 ml de monómero.

Las actividades obtenidas para ambos compuestos son prácticamente del mismo orden, aunque se observa un ligero aumento en el complejo **6**, debido a su menor impedimento estérico, que facilita la coordinación del estireno.

Tabla IV.8.: Datos de polimerización estireno/MAO.

Complejo	Temperatura (°C)	Actividad (Kg/mol.h)	Tg (°C) ^a
6	-40	65	119,9
6	21	73	103,9
6	50	56	105,4
18	-40	39	117,7
18	21	27	111,4
18	50	47	106,2
-	50	-	-

^a Determinados por DSC.

La temperatura de reacción tampoco parece influir mucho en los valores de actividad. Los valores de temperatura de transición vítrea (Tg) obtenidos a partir del análisis térmico mediante DSC, indican que todas las muestras de PS son atácticas.^{81,82} A la vista de estos resultados, se llevó a cabo una prueba en ausencia de catalizador a 50°C, para confirmar que el sistema MAO/tolueno no era capaz de producir PS.

IV.2.3.d. Copolimerización etileno y 1-hexeno con MAO.

Una de las características más importantes de los catalizadores de geometría forzada, es la apertura de la esfera de coordinación del metal, que permite incorporar olefinas más voluminosas para producir la copolimerización de etileno con otras α -olefinas. Los copolímeros resultantes poseen ramificaciones que provocan una disminución de la densidad y de la temperatura de fusión del polímero,^{83,84} favoreciendo su procesabilidad.

Las pruebas se realizaron con los complejos de titanio **6** y **18** a una concentración de $2,7 \times 10^{-5}$ moles, 3 atmósferas de presión de etileno y 30°C.

Al reactor se añadió 50 ml de tolueno, MAO en proporción Al/Ti = 500 y 5 ml de 1-hexeno.

Tabla IV.9.: Datos de copolimerización etileno/1-hexeno.

Complejo	Actividad (Kg/mol.h.atm)	T _m (°C) ^a	M _w ^b	M _w /M _n ^b
6	50	101,6	258328	2,7
18	99	122,8	30184	5,5

^a Determinados por DSC.

^b Determinados por GPC.

La disminución del punto de fusión es una indicación de la incorporación de 1-hexeno en la cadena polimérica, aunque la proporción de comonomero no ha sido calculada. De los datos obtenidos se puede deducir que el complejo **18** es más activo, pero al estar más impedido estéricamente, el peso molecular del copolímero obtenido es menor y también la disminución de la T_m, mostrando una menor incorporación de 1-hexeno.

El complejo **6** muestra un aumento importante en la actividad con la incorporación de comonomero respecto a las polimerizaciones de etileno, de acuerdo con el denominado "efecto comonomero".^{83,85} En el complejo **18** se observa un descenso del peso molecular del polímero muy pronunciado al incorporarse el comonomero, si lo comparamos con el PE de alto peso molecular obtenido en la Tabla IV.6, debido a que el hexeno favorece la eliminación β como mecanismo de terminación.

IV.3. Referencias bibliográficas.

- (1) Arlman, E. J.; Cossee, P. *J. Catal.* **1964**, 3, 99.
- (2) Brintzinger, H. H.; Fischer, D.; Mülhaupt, R.; Bernhard, R.; Waymouth, R. M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1143.
- (3) Brookhart, M.; Green, M. L. H. *J. Organomet. Chem.* **1983**, 250, 395.
- (4) Jordan, R. F. *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, 32, 325.
- (5) Marks, T. J. *Acc. Chem. Res.* **1992**, 25, 57.
- (6) Möhring, P. C.; Coville, N. J. *J. Organomet. Chem.* **1994**, 479, 1.
- (7) Bochmann, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 255-.
- (8) Coates, G. W. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1223.
- (9) Resconi, L.; Cavallo, L.; Fait, A.; Piemontesi, F. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1253.
- (10) Chen, Y. X.; Marks, T. J. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1391.
- (11) Rappé, A. K.; Skiff, W. M.; Casewit, C. J. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1435.
- (12) Wu, Z.; Jordan, R. F.; Petersen, J. L. *J Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 5867.
- (13) Casey, C. P.; Hallenbeck, S. L.; Pollock, D. W.; Landis, C. R. *J Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 9770.
- (14) Temme, B.; Karl, J.; Erker, G. *J. Chem. Eur.* **1996**, 2, 919.
- (15) Casey, C. P.; Carpenetti, D. W.; Sakurai, H. *J Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 9483.
- (16) Galakhov, M.; Heinz, G.; Royo, P. *Chem. Commun.* **1998**, 17.
- (17) Martínez, G.; Royo, P. *Organometallics* **2005**, 24, 4782.
- (18) Cano, J.; Gómez-Sal, P.; Heinz, G.; Martínez, G.; Royo, P. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, 345, 15.
- (19) Bassindale, A. R.; Taylor, P. G. In *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*; Patai, S. R., Z.; Eds.; Wiley: Chichester, U.K., Ed., 1989 . Vol. Chapter 14.
- (20) Lambert, J. B. *Tetrahedron* **1990**, 46, 2677.
- (21) Carpentier, J. F.; Wu, Z.; Lee, C. W.; Strömberg, S.; Christopher, J. N.; Jordan, R. F. *J Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 7750.
- (22) Carpentier, J. F.; Maryin, V. P.; Luci, J.; Jordan, R. F. *J Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 898.
- (23) Woo, T. K.; Fan, L.; Ziegler, T. *Organometallics* **1994**, 13, 2252.
- (24) Fan, L.; Harrison, D.; Woo, T. K.; Ziegler, T. *Organometallics* **1995**, 14, 2018.
- (25) Jia, L.; Yang, X. M.; Stern, C. L.; Marks, T. J. *Organometallics* **1997**, 16, 842.
- (26) Chan, M. S. W.; Vanka, K.; Pye, C. C.; Ziegler, T. *Organometallics* **1999**, 18, 4624.
- (27) Lanza, G.; Fragalà, I. L.; Marks, T. J. *J Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 12764.
- (28) Kunz, K.; Erker, G.; Kehr, G.; Fröhlich, R.; Jacobsen, H.; Berke, H.; Blaque, O. *J Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 3316.
- (29) Xu, Z.; Vanka, K.; Ziegler, T. *Organometallics* **2004**, 23, 1046.
- (30) Kress, J.; Osborn, J. A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1585.
- (31) Witte, P. T.; Meetsma, A.; Hessen, B. *J Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 10561.
- (32) Humphries, M. J.; Douthwaite, R. E.; Green, M. L. H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 2952.
- (33) Stoebe, E. J.; Jordan, R. F. *J Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 3222.
- (34) Breslow, D. S.; Newburg, N. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 5072.
- (35) Sinn, H.; Kaminsky, W. *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, 18, 99.
- (36) Bochmann, M.; Wilson, M. L. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1610.

- (37) Bochmann, M.; Karger, G.; Jagger, A. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1038.
- (38) Horton, A. D.; Frijns, J. H. G. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1152.
- (39) Turner, H. W. *Eur. Pat.* 277004 **1988**.
- (40) Yang, X.; Stern, C. L.; Marks, T. J. *Organometallics* **1991**, 10, 840.
- (41) Yang, X. M.; Stern, C. L.; Marks, T. J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1375.
- (42) Lancaster, S. J.; Walker, D. A.; Thornton-Pett, M.; Bochmann, M. *Chem. Commun.* **1999**, 1553.
- (43) Massey, A. G.; Park, A. J. *J. Organomet. Chem.* **1964**, 2, 245.
- (44) Massey, A. G.; Park, A. J. *J. Organomet. Chem.* **1966**, 5, 218.
- (45) Yang, H.; Stern, C. L.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 3623.
- (46) Ewen, J. A.; Elder, M. J. *Eur. Patent Appl.* 0,427,697 **1991**.
- (47) Yang, X. M.; Stern, C. L.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 10015.
- (48) Piers, W. E.; Chivers, T. *Chem. Soc. Rev.* **1997**, 26, 345.
- (49) Parks, D. J.; Spence, R. E. v. H.; Piers, W. E. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 809.
- (50) Chen, Y. X.; Stern, C. L.; Yang, S. T.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 12451.
- (51) Li, L.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 3996.
- (52) Spence, R.; Piers, W. E. *Organometallics* **1995**, 14, 4617.
- (53) Cano, J.; Royo, P.; Lanfranchi, M.; Pellinghelli, M. A.; Tiripicchio, A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, 40, 2495.
- (54) Horton, A. D.; deWith, J. *Organometallics* **1997**, 16, 5424.
- (55) Horton, A. D.; deWith, J. *Chem. Commun.* **1996**, 1375.
- (56) Pellecchia, C.; Grassi, A.; Immirzi, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 1160.
- (57) Sinnema, P.-J.; Liekelema, K.; Staal, O. K. B.; Hessen, B.; Teuben, J. H. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1998**, 128, 143.
- (58) Pellecchia, C.; Immirzi, A.; Grassi, A.; Zambelli, A. *Organometallics* **1993**, 12, 4473.
- (59) Chen, Y. X.; Marks, T. J. *Organometallics* **1997**, 16, 3649.
- (60) Horton, A. D.; de With, J.; van der Linden, A. J.; van der Weg, H. *Organometallics* **1996**, 15, 2672.
- (61) Amor, F.; Butt, A.; du Plooy, K. E.; Spaniol, T. P.; Okuda, J. *Organometallics* **1998**, 17, 5836.
- (62) Stevens, J. C.; Timmers, F. J.; Wilson, D. R.; Schmidt, P. N.; Nickias, P. N.; Rosen, R. K.; Knight, G. W.; Lai, S. *Eur. Patent. Appl.* **EP 1991**, 416, 815 (Dow) (*Chem. Abstr.* 1991, 115, 93163).
- (63) Canich, J. M. *Eur. Patent. Appl.* **EP 1991**, 420, 436 (Exxon) (*Chem. Abstr.* 1991, 115, 184145).
- (64) Canich, J. A. M. (Exxon Chemical Patents, Inc.; USA) **1993**, U.S. Patent US5026798, 1991; *Chem. Abstr.*, 118, 60284.
- (65) Canich, J. A. M. *Chem. Abstr.*, 124, 203318 **1996**, PCT Int. Appl. WO9600244, 1996.
- (66) Canich, J. A. M.; Turner, H. W.; Hlatky, G. G. *Chem. Abstr.*, 126, 343988 **1997**, U.S. Patent US5621126.
- (67) Canich, J. A. M. *Chem. Abstr.*, 135, 107722 **2001**, U.S. Patent US6265338.
- (68) Sernetz, F. G.; Mülhaupt, R.; Amor, F.; Eberle, T.; Okuda, J. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **1997**, 35, 1571.
- (69) Xu, G. *Macromolecules* **1998**, 31, 2395.

- (70) Nomura, K.; Okumura, H.; Komatsu, T.; Naga, N.; Imanishi, Y. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, *190*, 225.
- (71) Nomura, K.; Oya, K.; Imanishi, Y. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, *174*, 127.
- (72) Galan-Fereres, M.; Koch, T.; Hey-Hawkins, E.; Eisen, M. S. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *580*, 145.
- (73) Li, L.; Metz, M. V.; Li, H.; Chen, M.-C.; Marks, T. J.; Liable-Sands, L.; Rheingold, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12725.
- (74) Stevens, J. C. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1996**, *101*, 11.
- (75) McKnight, A. L.; Waymouth, R. M. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2587.
- (76) Canich, J. A. M. **1996**, *US. Patent. 5504 169, Exxon.*
- (77) McKnight, A. L.; Masood, M. A.; Waymouth, R. M.; Straus, D. A. *Organometallics* **1997**, *16*, 2879.
- (78) van Leusen, D.; Beetstra, D. J.; Hessen, B.; Teuben, J. H. *Organometallics* **2000**, *19*, 4084.
- (79) Kleinschmidt, R.; Griebenow, Y.; Fink, G. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, *157*, 83.
- (80) Lappert, M. F.; Patil, D. S.; Pedley, J. B. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 830.
- (81) Tomotsu, N.; Ishihara, A.; Newman, T. H.; Malanga, M. T. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1998**, *128*, 167.
- (82) Guo, N.; Li, L.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6542.
- (83) Van der Ven, S. *Polypropylene and other Polyolefins* **1990**, *Studies in Polymer Science 7, Elsevier.*
- (84) Kaminsky, W.; Arndt, M. *Adv. Polym. Sci.* **1997**, *127*, 143.
- (85) Chien, J. C. W.; Nozaki, T. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **1993**, *31*, 227.

Capítulo V

Parte experimental

V.1. Condiciones generales de trabajo.

Todas las experiencias que se describen en la Memoria, fueron realizadas bajo atmósfera de argón (tipo U-N45, con cantidades de O_2 y $H_2O < 5$ ppm) utilizando técnicas de Schlenk y línea de alto vacío-argón. La caracterización, manipulación y conservación de los compuestos sintetizados se realizó en una caja seca modelo HE-63 con un contenido en O_2 y $H_2O < 1$ ppm.¹

Los disolventes orgánicos utilizados fueron previamente secados y purificados según los métodos descritos en la bibliografía,² siendo destilados y recogidos bajo atmósfera de argón antes de su uso.

V.2. Técnicas estructurales y de análisis.

V.2.1. Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN).

Los espectros de RMN de 1H , ^{13}C y ^{19}F se registraron en espectrómetros Varian Mercury FT-300, Varian Unity FT-300 y FT-500. Los desplazamientos químicos (δ) se dan respecto al TMS, tomando como referencia interna el disolvente deuterado para RMN- ^{13}C o el resto no deuterado del mismo para RMN- 1H : benceno- $d_6 > 99,6\%$ D, $\delta_H = 7,15$, $\delta_C = 128,0$; cloroformo- $d_1 > 99,6\%$ D, $\delta_H = 7,24$, $\delta_C = 77,0$; tolueno- $d_8 > 99,6\%$ D, $\delta_H = 2,03$, $\delta_C = 27,0$.

Los espectros de RMN- ^{13}C se realizaron desacoplados de protón, por considerar que ofrecen suficiente información estructural, apareciendo todas las señales como singletes. En los espectros de RMN- ^{19}F los desplazamientos químicos (δ en ppm) se asignan con respecto a $CFCl_3$.

Los disolventes deuterados, suministrados por las casas comerciales Scharlau y SDS, se emplearon desgasificados y fueron almacenados sobre un tamiz molecular activado de 4 Å.

V.2.2. Espectroscopia infrarroja (IR).

Los espectros de IR se registraron en un espectrofotómetro Spectrum 2000 en el rango de 4000 a 370 cm^{-1} respectivamente. Las muestras se prepararon en la caja seca como emulsión en Nujol y soportadas en ventanas de CsI. El Nujol da lugar a bandas de absorción que aparecen a 2940-2840 (mf), 1490 (mf) y 1375 (f) cm^{-1} .

Solamente se han registrado los espectros de IR de los complejos obtenidos en las reacciones con 2,6-dimetilfenilisocianuro (Capítulo III), para aportar un dato más que confirmase el comportamiento de dichas especies mediante la vibración de tensión $\nu(\text{C}=\text{N})$ del isocianuro, que es representativa de estos compuestos. En el resto de complejos, la espectroscopia de resonancia magnética nuclear y el análisis elemental, aportan suficiente información para realizar las propuestas estructurales discutidas en la Memoria.

V.2.3. Análisis elemental de C, H y N.

Los análisis elementales de C, H y N fueron realizados en los microanalizadores Leco CHNS-932 y Perkin-Elmer 240-C. Las muestras se prepararon pesando el producto en cápsulas cilíndricas de estaño, bajo atmósfera inerte en la caja seca.

Los datos analíticos de los nuevos complejos sintetizados aparecen al final de la descripción preparativa correspondiente. Para algunos complejos no fue posible obtener datos analíticos aceptables, por tratarse de productos aceitosos muy sensibles al aire, con una elevada solubilidad y una limitada estabilidad térmica, lo que dificultó la toma de muestra y su manipulación, e impidió mejorar la pureza por recristalización o sublimación de la muestra.

V.2.4. Difracción de rayos-X.

La resolución de las estructuras cristalinas de los complejos **7**, **9**, **19** y **20** discutidos en el Capítulo I de la Memoria, ha sido realizada por el grupo del Dr. Tirippichio de la Universidad de Parma (Italia). Los compuestos cristalizaron de disoluciones que contenían hexano como disolvente, siendo los cristales del compuesto **7** anaranjados y los de los compuestos **9**, **19** y **20** de color amarillo. En las Tablas V.1 y V.2 aparecen recogidos los datos cristalográficos de las estructuras resueltas.

Tabla V.1.: Datos cristalográficos para los compuestos 7 y 9.

Compuesto	7	9
Fórmula empírica	C ₁₆ H ₂₉ N ₁ Si ₂ Cl ₂ Zr ₁	C ₂₀ H ₂₉ N ₁ Si ₂ Cl ₂ Ti ₁
Peso Molecular	453,71	458,42
Temperatura	293 (2) K	293 (2) K
S. cristalino, G. espacial	Monoclínico, P2 ₁ / _a	Monoclínico, P2 ₁ / _c
Longitud de onda	0,71073 Å	0,71073 Å
Celdilla unidad	a = 14,412 (9) Å	a = 13,118 (6) Å
	b = 12,300 (6) Å	b = 12,472 (5) Å
	c = 12,784 (6) Å	c = 15,820 (8) Å
	β = 92,29 (2)°	β = 111,22 (2)°
Volumen	2264,38 (2,09) Å ³	2412,8 (1,9) Å ³
Z, Densidad calculada	4, 1,3309 g/cm ³	4, 1,2620 g/cm ³
Coeficiente absorción	0,824 mm ⁻¹	0,680 mm ⁻¹
F(000)	936	960
Rango de θ	3,19°-24,00°	3,00°-27,00°
Rango de h, k, l	-16/16, 0/14, 0/14	-16/15, 0/15, 0/20
Número de reflexiones	3729	5408
Reflexiones independientes	3563 [R(int) = 0,0971]	5234 [R(int) = 0,1146]
Método de refinó	mínimos cuadrados en F ²	mínimos cuadrados en F ²
Datos/ restricc./ param.	3563 / 0 / 199	5234/ 6/ 268

GOF en F^2	0,857	0,971
R índices [todos los datos]	$R_1 = 0,1346$, $wR_2 = 0,1372$	$R_1 = 0,1001$, $wR_2 = 0,2035$
Final R índices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0514$, $wR_2 = 0,1102$	$R_1 = 0,0646$, $wR_2 = 0,707$

Tabla V.2.: Datos cristalográficos para los compuestos 19 y 20.

Compuesto	19	20
Fórmula empírica	$C_{21}H_{34}N_1Si_2Cl_1Zr_1$	$C_{21}H_{34}N_1Si_2Cl_1Hf_1$
Peso Molecular	483,34	570,61
Temperatura	293 (2) K	293 (2) K
S. cristalino, G. espacial	Monoclínico, $C2_c$	Monoclínico, $C2_c$
Longitud de onda	0,71073 Å	0,71073 Å
Celdilla unidad	$a = 25,800$ (12) Å $b = 11,597$ (8) Å $c = 20,893$ (10) Å $\beta = 128,79$ (2)°	$a = 25,784$ (12) Å $b = 11,589$ (8) Å $c = 20,647$ (10) Å $\beta = 127,95$ (2)°
Volumen	4873 (5) Å ³	4865 (5) Å ³
Z, Densidad calculada	8, 1,3178 g/cm ³	8, 1,558 g/cm ³
Coefficiente absorción	0,665 mm ⁻¹	4,502 mm ⁻¹
F(000)	2016	2272
Rango de θ	3,01°-30,04°	3,01°-22,00°
Rango de h, k, l	-36/28, 0/16, 0/29	-27/21, 0/12, 0/21
Número de reflexiones	7294	2961
Reflexiones independientes	7123 [$R(\text{int}) = 0,0236$]	2865 [$R(\text{int}) = 0,0351$]
Método de refin	mínimos cuadrados en F^2	mínimos cuadrados en F^2
Datos/ restriccc./ param.	7123/ 0/ 242	2865/ 0/ 228
GOF en F^2	0,913	1,092
R índices [todos los datos]	$R_1 = 0,0770$, $wR_2 = 0,0807$	$R_1 = 0,0645$, $wR_2 = 0,1289$
Final R índices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0334$, $wR_2 = 0,707$	$R_1 = 0,0450$, $wR_2 = 0,1080$

V.2.5. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

Los espectros de DSC fueron realizados en un calorímetro Perkin-Elmer DSC6 en el Departamento de Química-Física de la Universidad de Alcalá o en un calorímetro Perkin-Elmer Pyris-I DSC en la Universidad Tecnológica de Eindhoven (Holanda). Para ello, se introdujeron de 5 a 10 mg de polímero en una cápsula de aluminio.

Se realizaron dos ciclos consecutivos de calentamiento-enfriamiento de la muestra a 10°C/minuto, en un intervalo de temperatura de 50°C a 200°C para muestras de polietileno y polietileno/1-hexeno, y desde 30°C a 300°C para muestras de poliestireno.

V.2.6. GPC (Gel Permeation Chromatography).

Los pesos moleculares de las muestras de polímeros obtenidos se determinaron en un GPCV 2000 Waters Alliance a alta temperatura (145°C), empleando poliestireno como muestra estándar para la calibración del aparato y como eluyente 1,2,4-triclorobenceno.

V.3. Productos de partida utilizados.

En las Tablas V.3 y V.4 se encuentran recogidos los productos de partida empleados, señalando la casa comercial suministradora o bien la referencia bibliográfica que describe su preparación.

El estireno y 1-hexeno utilizados para polimerización fueron secados durante una noche con hidruro de calcio y posteriormente destilados a vacío. Se almacenan bajo atmósfera inerte a baja temperatura y el estireno además es protegido de la luz.

Tabla V.3.: Reactivos comerciales utilizados.

Reactivo	Casa Comercial	Reactivo	Casa Comercial
Na	Panreac	MgClMe	Aldrich
C ₅ H ₆	Aldrich	MgCl(CH ₂ Ph)	Aldrich
SiMe ₂ (CH ₂ CH=CH ₂)Cl	Aldrich	PbCl ₂	PROBUS
SiMe ₂ Cl ₂	Aldrich	CN(Me ₂ C ₆ H ₃)	Fluka
Li ⁿ Bu	Aldrich	MAO, 10% tolueno	Witco
NH ₂ ^t Bu	Aldrich	Etileno	Air Liquid
NH ₂ (Me ₂ C ₆ H ₃)	Aldrich	Estireno	Aldrich
ZrCl ₄	Merck	1-Hexeno	Aldrich
HfCl ₄	Merck		
LiMe	Aldrich		

Tabla V.4: Preparación de reactivos no disponibles comercialmente.

Reactivo	Referencia	Reactivo	Referencia
Na(C ₅ H ₅)	3-5	Mg(CH ₂ Ph) ₂ .2THF	7
TiCl ₃ (THF) ₃	6	Li{η ⁵ -C ₅ H ₄ SiMe ₂ (CH ₂ CH=CH ₂)}	8
ZrCl ₄ (THF) ₂	6	B(C ₆ F ₅) ₃	9,10

V.4. Descripción de las preparaciones de complejos.

Preparación de C₅H₄(SiMe₂Cl)[SiMe₂(CH₂CH=CH₂)] **1**.

Sobre una disolución de [Li{C₅H₄SiMe₂(CH₂CH=CH₂)}] (8 g, 47 mmol) en THF (100 ml), a -78°C, se añade SiMe₂Cl₂ (5,7 ml, 47 mmol). La mezcla de reacción se deja que alcance temperatura ambiente y se agita durante 16 horas. Transcurrido ese tiempo, la disolución se lleva a sequedad y se extrae con hexano (2 x 50 ml). Se filtra y se elimina el

disolvente a presión reducida, obteniéndose **1** como un líquido de color amarillo (9,81 g, 38,18 mmol, 82% rendimiento).

Análisis elemental (%) calculado para $C_{12}H_{21}Si_2Cl$: C, 56,10; H, 8,24. Obtenido: C, 55,88; H, 8,36.

Preparación de $C_5H_4[SiMe_2(NH^tBu)][SiMe_2(CH_2CH=CH_2)]$ **2**.

A una disolución de $C_5H_4(SiMe_2Cl)[SiMe_2(CH_2CH=CH_2)]$ **1** (14 g, 54,5 mmol) en THF (100 ml), a $-78^\circ C$, se añaden 2 equivalentes de NH_2^tBu (11,5 ml, 109 mmol), observándose la formación de una suspensión blanca. Se deja que la mezcla de reacción alcance temperatura ambiente y se agita durante 15 horas. Después de eliminar el disolvente a presión reducida, el residuo se extrae con hexano (2 x 50 ml) y se separa por filtración la sal de amonio formada. La disolución así obtenida se lleva a sequedad, obteniéndose un líquido de color amarillo identificado como **2** (12,48 g, 42,51 mmol, 78 % rendimiento).

Análisis elemental (%) calculado para $C_{16}H_{31}Si_2N$: C, 65,46; H, 10,64; N, 4,77. Obtenido: C, 64,44; H, 10,68; N, 4,48.

Preparación de $C_5H_4[SiMe_2NH(2,6-Me_2C_6H_3)][SiMe_2(CH_2CH=CH_2)]$ **3**.

Sobre una suspensión de $LiNH(2,6-Me_2C_6H_3)$ (6,7 g, 53 mmol) en hexano (100ml), se adiciona $C_5H_4(SiMe_2Cl)[SiMe_2(CH_2CH=CH_2)]$ **1** (13 g, 53 mmol) a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se agita durante 16 horas. Pasado ese tiempo, la suspensión se decanta y se filtra el LiCl formado. La disolución obtenida se evapora a sequedad, obteniéndose un líquido aceitoso de color naranja que se identifica por espectroscopia de RMN como **3** (14,5 g, 42,4 mmol, 80% rendimiento).

Preparación de $[\text{Li}_2\{1\text{-SiMe}_2\text{N}^t\text{Bu-3-SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{C}_5\text{H}_3\}]$ **4**.

Sobre una disolución de $\text{C}_5\text{H}_4[\text{SiMe}_2(\text{NH}^t\text{Bu})][\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]$ **2** (4 g, 14 mmol) en éter etílico (100 ml), a -78°C , se añaden 2 equivalentes de Li^nBu 1,6 M en hexano (17 ml, 28 mmol). Se deja que la temperatura del baño externo alcance la temperatura ambiente y en esas condiciones se deja agitando durante 4 horas, hasta que cesa el desprendimiento de gas. Transcurrido ese tiempo la disolución se lleva a sequedad y el residuo así obtenido se lava con hexano (2 x 50 ml), para eliminar restos de Li^nBu . Una vez filtrado el hexano, se obtiene la sal dilitiada **4** como un sólido de color blanco (3,85 g, 12,6 mmol, 90% rendimiento).

Análisis elemental (%) calculado para $\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{Si}_2\text{Li}_2\text{N}$: C, 62,91; H, 9,57; N, 4,59. Obtenido: C, 62,19; H, 9,78; N, 4,04.

Preparación de $[\text{Li}_2\{1\text{-SiMe}_2\text{N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{-3-SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{C}_5\text{H}_3\}]$ **5**.

Sobre una suspensión de $\text{C}_5\text{H}_4[\text{SiMe}_2\text{NH}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)][\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]$ **3** (14 g, 41 mmol) en éter etílico, a -78°C , se añaden 2 equivalentes de Li^nBu 1,6 M en hexano (51 ml, 82 mmol). La mezcla de reacción se deja agitando durante 4 horas a temperatura ambiente, hasta que cesa el desprendimiento de gas. Pasado ese tiempo, se elimina el disolvente por evaporación y el sólido resultante se lava con hexano (2 x 50 ml), obteniéndose la sal dilitiada **5** como un sólido de color amarillo (13 g, 36,9 mmol, 90% rendimiento).

Preparación de $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})[\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]\}\text{Cl}_2]$ **6**.

En un Schlenk se mezclan la sal dilitiada $[\text{Li}_2\{1\text{-SiMe}_2\text{N}^t\text{Bu-3-SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{C}_5\text{H}_3\}]$ **4** (1,65 g, 5,40 mmol) y $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ (2 g,

5,40 mmol). Sobre esta mezcla se añade a -78°C THF (50 ml) y se deja que alcance la temperatura ambiente. Una vez alcanzada ésta se añade un equivalente de PbCl_2 (1,5 g, 5,4 mmol) y se deja agitando toda la noche. Después se evapora el disolvente a presión reducida y se extrae el residuo con hexano (2 x 25 ml). Por último se filtra y se evapora el disolvente, obteniéndose un aceite de color negro que se identifica como **6** (1,73 g, 4,2 mmol, 78% rendimiento).

Análisis elemental (%) calculado para $\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{Si}_2\text{NTiCl}_2$: C, 46,83 H, 7,12; N, 3,41. Obtenido: C, 46,86; H, 7,31; N, 3,49.

Preparación de $[\text{ZrCl}(\mu\text{-Cl})\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})[\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH=CH}_2)]\}_2]$ **7**.

Se mezclan en un Schlenk la sal dilitiada $[\text{Li}_2\{1\text{-SiMe}_2\text{N}^t\text{Bu-3-SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH=CH}_2)\text{C}_5\text{H}_3\}]$ **4** (2 g, 6,55 mmol) y $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$ (2,47 g, 6,55 mmol). Sobre la mezcla se añade tolueno (100 ml) a -78°C y se deja que alcance la temperatura ambiente, manteniendo la agitación durante 16 horas. Transcurrido este tiempo, la suspensión se evapora a sequedad y se extrae con hexano (2 x 50 ml). Se filtra para eliminar el LiCl formado y la disolución obtenida se concentra y se enfría a -35°C , precipitando un sólido cristalino de color naranja identificado como **7** (1,78 g, 3,93 mmol, 60% rendimiento).

Análisis elemental (%) calculado para $\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{Si}_2\text{NZrCl}_2$: C, 42,36; H, 6,44; N, 3,09. Obtenido: C, 42,90; H, 6,42; N, 3,05.

Preparación de $[\text{HfCl}(\mu\text{-Cl})\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})[\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH=CH}_2)]\}_2]$ **8**.

Sobre una mezcla de $[\text{Li}_2\{1\text{-SiMe}_2\text{N}^t\text{Bu-3-SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH=CH}_2)\text{C}_5\text{H}_3\}]$ **4** (1,5 g, 4,9 mmol) y HfCl_4 (1,6 g, 4,9 mmol) se añade tolueno a -78°C . La mezcla de reacción se deja que alcance la

temperatura ambiente y se mantiene la agitación durante 16 horas. Posteriormente, se evapora el disolvente a sequedad y se extrae el residuo con hexano (2 x 50 ml). Tras filtrar y evaporar la disolución, se obtiene **8** como un aceite de color naranja (1,59 g, 2,95 mmol, 60% rendimiento).

Preparación de $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3[\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N(2,6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)]\}[\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH=CH}_2)]\}\text{Cl}_2]$ **9**.

En un Schlenk se mezcla $[\text{Li}_2\{1\text{-SiMe}_2\text{N(2,6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{-3-SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH=CH}_2)\text{C}_5\text{H}_3\}]$ **5** (2 g, 5,66 mmol) y $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ (2,10 g, 5,66 mmol), añadiendo tetrahidrofurano (50 ml) a -78°C . La reacción se deja evolucionar a temperatura ambiente y posteriormente se añade la cantidad estequiométrica de PbCl_2 (suspensión en THF), previamente secado en la estufa durante 2 días. La suspensión se deja agitando durante 18 horas, tras las cuales se lleva a sequedad y se extrae con hexano. La disolución así obtenida se concentra y enfría a -35°C . Después de sucesivas filtraciones se obtuvo **9** como un sólido cristalino de color amarillo (0,78 g, 1,70 mmol, 30% rendimiento)

Análisis elemental (%) calculado para $\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{Si}_2\text{NTiCl}_2$: C, 52,40; H, 6,38; N, 3,06. Obtenido: C, 52,02; H, 6,51; N, 2,88.

Preparación de $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3[\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N(2,6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)]\}[\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH=CH}_2)]\}\text{Cl}_2]$ **10**.

Una mezcla de la sal diluida $[\text{Li}_2\{1\text{-SiMe}_2\text{N(2,6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{-3-SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH=CH}_2)\text{C}_5\text{H}_3\}]$ **5** (2 g, 5,66 mmol) y $\text{ZrCl}_4\cdot 2\text{THF}$ (2,13 g, 5,66 mmol) en tolueno (45 ml) enfriado a -78°C , se deja agitar durante 16 horas. Pasado ese tiempo se elimina el disolvente a presión reducida, se adiciona hexano y se filtra el LiCl formado. La disolución de color amarillo se

concentra y enfría a -35°C , para dar **10** como un sólido aceitoso de color naranja (0,91 g, 1,70 mmol, 30% rendimiento).

Análisis elemental (%) calculado para $\text{C}_{22}\text{H}_{33}\text{Si}_2\text{NZrCl}_2\text{O}_{0.5}$: C, 49,13; H, 6,17; N, 2,23. Obtenido: C, 48,86; H, 6,42; N, 2,27.

Preparación de $[\text{Hf}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3[\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N(2,6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)]\}[\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH=CH}_2)]\}\text{Cl}_2]$ **11**.

En un Schlenk se mezcla $[\text{Li}_2\{1\text{-SiMe}_2\text{N(2,6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{-3-SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH=CH}_2)\text{C}_5\text{H}_3\}]$ **5** (2 g, 5,66 mmol) y HfCl_4 (1,81 g, 5,66 mmol). Sobre la mezcla se añade tolueno (50 ml) a temperatura ambiente y se deja agitar durante 16 horas. Transcurrido ese tiempo se elimina el disolvente a presión reducida y el residuo obtenido se extrae con hexano (2 x 50 ml). Se filtra el LiCl formado y la disolución obtenida se concentra y enfría a -35°C durante una noche, precipitando un sólido de color blanco que se identifica como **11** (1,0 g, 1,70 mmol, 30% rendimiento).

Análisis elemental (%) calculado para $\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{Si}_2\text{NHfCl}_2$: C, 40,78; H, 4,96; N, 2,38. Obtenido: C, 40,77; H, 5,09; N, 2,23.

Preparación de $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})[\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH=CH}_2)]\}\text{Me}_2]$ **12**.

Sobre una disolución de $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})[\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH=CH}_2)]\}\text{Cl}_2]$ **6** (1,5 g, 3,6 mmol) en hexano (45 ml) enfriado a -78°C , se añaden 2 equivalentes de MgClMe 3M en THF (2,4 ml, 7,3 mmol). Se deja que la mezcla de reacción alcance la temperatura ambiente y se continúa la agitación durante 16 horas, tras las cuales se decanta y se separa el producto por filtración. La disolución se concentra y se enfría a -35°C . El disolvente se evapora a sequedad, obteniéndose un

aceite de color negro que se identifica como **12** (0,80 g, 2,20 mmol, 60% rendimiento).

Preparación de $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})[\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]\}_2\text{Me}_2]$ **13**.

Sobre una disolución de $[\text{ZrCl}(\mu\text{-Cl})\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})[\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]\}_2]$ **7** (2,3 g, 5,1 mmol) en hexano (50 ml) enfriado a -78°C , se añaden 2 equivalentes de MgClMe 3M en THF (3,3 ml, 10,0 mmoles). La mezcla de reacción se deja que alcance la temperatura ambiente agitándose durante 15 horas, tras las cuales se decanta y se separa el producto por filtración. La disolución se concentra y se enfría a -35°C . La disolución resultante se evapora a sequedad, obteniéndose un aceite de color marrón que se identifica como **13** (1,3 g, 3,1 mmol, 60% rendimiento).

Análisis elemental (%) calculado para $\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{Si}_2\text{NZr}$: C, 52,37; H, 8,54; N, 3,39. Obtenido: C, 52,74; H, 9,13; N, 3,04.

Preparación de $[\text{Hf}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})[\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]\}_2\text{Me}_2]$ **14**.

Sobre una disolución de $[\text{HfCl}(\mu\text{-Cl})\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})[\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]\}_2]$ **8** (2,4 g, 4,4 mmol) en hexano (50 ml) enfriado a -78°C , se añaden 2 equivalentes de MgClMe 3M en THF (2,9 ml, 8,8 mmoles). La mezcla de reacción se deja que evolucione a temperatura ambiente durante 16 horas, tras las cuales se deja decantar y se separa el producto por filtración. La disolución se lleva a sequedad y se obtiene el complejo **14** como un aceite de color naranja (1,3 g, 2,6 mmol, 60% rendimiento).

Análisis elemental (%) calculado para $\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{Si}_2\text{NHf}$: C, 43,23; H, 7,05; N, 2,80. Obtenido: C, 43,09; H, 7,51; N, 2,67.

Preparación de $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})[\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH=CH}_2)]\}\text{Bz}_2]$ **15**.

A una disolución de $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})[\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH=CH}_2)]\}\text{Cl}_2]$ **6** (1,5 g, 3,6 mmol) en hexano (40 ml), a -78°C , se añaden 2 equivalentes de $\text{MgCl}(\text{CH}_2\text{Ph})$ 2M en THF (3,7 ml, 7,3 mmol). Se deja que la mezcla de reacción alcance temperatura ambiente y se agita durante 16 horas. Pasado ese tiempo, se filtra y evapora el disolvente, obteniéndose el complejo **15** como un aceite de color rojo (1,1 g, 2,1 mmol, 60% rendimiento).

El resultado es el mismo si se utiliza como agente alquilante $\text{Mg}(\text{CH}_2\text{Ph})_2 \cdot 2\text{THF}$ (1,3 g, 3,6 mmol) en lugar de $\text{MgCl}(\text{CH}_2\text{Ph})$.

Preparación de $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})[\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH=CH}_2)]\}\text{Bz}_2]$ **16**.

A una disolución de $[\text{ZrCl}(\mu\text{-Cl})\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})[\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH=CH}_2)]\}_2]$ **7** (2,3 g, 5,1 mmol) en hexano (50 ml) a -78°C , se añaden 2 equivalentes de MgClBz 2M en THF (5,0 ml, 10,0 mmol). La reacción se deja evolucionar durante 15 horas, tras las cuales se deja decantar el haluro de magnesio formado para separarlo por filtración. La disolución se concentra y se enfría a una temperatura de -35°C . El disolvente se lleva a sequedad y se obtiene un aceite de color marrón que se identifica por espectroscopia de RMN como **16** (1,7 g, 3,1 mmol, 60% rendimiento).

El resultado es el mismo si se utiliza como agente alquilante $\text{Mg}(\text{CH}_2\text{Ph})_2 \cdot 2\text{THF}$ (1,8 g, 5,1 mmol) en lugar de $\text{MgCl}(\text{CH}_2\text{Ph})$.

Preparación de $[\text{Hf}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})[\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]\}\text{Bz}_2]$ **17**.

Sobre una disolución de $[\text{HfCl}(\mu\text{-Cl})\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})[\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]\}_2]$ **8** (2,4 g, 4,4 mmol) en hexano (50 ml) enfriado a -78°C , se añaden 2 equivalentes de MgClBz 2M en THF (4,4 ml, 8,8 mmol). La mezcla de reacción se deja que evolucione a temperatura ambiente durante 16 horas, tras las cuales se deja decantar y se separa el producto por filtración. La disolución se lleva a sequedad y se obtiene el complejo **17** como un aceite de color naranja (1,7 g, 2,6 mmol, 60% rendimiento).

El resultado es el mismo si se utiliza como agente alquilante $\text{Mg}(\text{CH}_2\text{Ph})_2\cdot 2\text{THF}$ (1,5 g, 4,4 mmol) en lugar de $\text{MgCl}(\text{CH}_2\text{Ph})$.

Análisis elemental (%) calculado para $\text{C}_{30}\text{H}_{43}\text{Si}_2\text{NHf}$: C, 55,24; H, 6,64; N, 2,15. Obtenido: C, 55,23; H, 5,99; N, 2,28.

Preparación de $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})[\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]\}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cl}]$ **18**.

En un Schlenk se mezcla $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})[\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]\}\text{Cl}_2]$ **6** (1,0 g, 2,4 mmol) y CpNa (0,2 g, 2,6 mmol). Sobre la mezcla se añade THF (40 ml) a temperatura ambiente y se deja agitar durante 18 horas. Transcurrido ese tiempo se elimina el disolvente a presión reducida y el residuo se extrae con 2 fracciones de hexano (25 ml), para eliminar los restos de NaCl formado. La disolución obtenida se concentra y enfría a -35°C durante una noche, precipitando un sólido rojo que se identifica como **18** por espectroscopia de RMN (0,74 g, 1,7 mmol, 70% rendimiento).

Preparación de $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})[\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]\}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cl}]$ **19**.

Una mezcla de $[\text{ZrCl}(\mu\text{-Cl})\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})[\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]\}_2]$ **7** (1,0 g, 2,2 mmol) y CpNa (0,2 g, 2,2 mmol) en THF (40 ml) a temperatura ambiente, se deja agitar durante 18 horas. Pasado ese tiempo se lleva a sequedad el THF, se añade hexano (40 ml) y se filtra el NaCl formado. La disolución se concentra y enfría a -35°C , obteniéndose el complejo **19** como un sólido cristalino de color amarillo claro (0,85 g, 1,76 mmol, 80% rendimiento).

Análisis elemental (%) calculado para $\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{Si}_2\text{NZrCl}$: C, 52,19; H, 7,08; N, 2,90. Obtenido: C, 52,22; H, 7,31; N, 2,84.

Preparación de $[\text{Hf}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})[\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]\}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cl}]$ **20**.

Se mezcla $[\text{HfCl}(\mu\text{-Cl})\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})[\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]\}_2]$ **8** (1,5 g, 2,8 mmol) y CpNa (0,2 g, 2,7 mmol) en THF (45 ml) a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se deja agitar durante 18 horas, tras las cuales se elimina el disolvente a presión reducida y el residuo se extrae dos veces con hexano (25 ml), eliminando por filtración el NaCl formado. La disolución así obtenida se concentra y se enfría a -35°C , precipitando un sólido amarillo cristalino identificado como el complejo **20** (1,2 g, 2,2 mmol, 80% rendimiento).

Análisis elemental (%) calculado para $\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{Si}_2\text{NHfCl}$: C, 44,20; H, 6,01; N, 2,45. Obtenido: C, 44,24; H, 6,12; N, 2,42.

Preparación de $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})[\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]\}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Me}]$ **21**.

Sobre una disolución de $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})[\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]\}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cl}]$ **18** (1,0 g, 2,44 mmol) en éter (35 ml), a temperatura ambiente, se añade 1 equivalente de MgClMe 3M en THF (0,8 ml, 2,44 mmol). Se deja agitando la reacción durante 18 horas en esas mismas condiciones. Transcurrido ese tiempo, la suspensión formada se lleva a sequedad y se extrae con hexano (2 x 30 ml). Se filtra, se concentra la disolución por evaporación y se mantiene a -35°C durante una noche. De esta manera precipita un sólido naranja muy claro que es identificado como **21** por espectroscopia de RMN (0,72 g, 1,71 mmol, 70% rendimiento).

Preparación de $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})[\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]\}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Me}]$ **22**.

Sobre una disolución de $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})[\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]\}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cl}]$ **19** (1,2 g, 2,48 mmol) en éter (40 ml), a temperatura ambiente, se añade 1 equivalente de LiMe 1,6M en dietiléter (1,5 ml, 2,48 mmol), observándose la formación de una suspensión amarilla. Se deja agitando la reacción durante 18 horas a temperatura ambiente. Pasado ese tiempo, la suspensión formada se lleva a sequedad y se extrae con hexano (2 x 30 ml). Se filtra para eliminar el MgCl_2 formado y la disolución resultante se evapora a sequedad, obteniéndose el compuesto **22** como un aceite de color amarillo (0,80 g, 1,74 mmol, 70% rendimiento).

Preparación de $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})[\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]\}\{(\eta^2\text{-CMe}=\text{N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3))_2\}]$ **23**.

Se añade $\text{CN}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ (0,63 g, 4,84 mmol) disuelto en tolueno (20 ml) sobre una disolución de $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})[\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]\}\text{Me}_2]$ **13** (1,0 g, 2,42 mmol) en el mismo disolvente (20 ml) a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se deja agitando durante 3 horas. Transcurrido ese tiempo, la disolución se lleva a sequedad y el residuo se extrae con pentano (40 ml). Se filtra y evapora el disolvente obteniéndose un producto viscoso de color rojo, que se identifica por espectroscopia de RMN como el compuesto **23** (1,31 g, 1,94 mmol, 80% rendimiento).

Preparación de $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})[\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]\}\{(\eta^2\text{-CBz}=\text{N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3))_2\}]$ **24**.

Sobre una disolución de $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})[\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]\}\text{Bz}_2]$ **16** (0,80 g, 1,42 mmol) en tolueno (20 ml), se añade $\text{CN}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ (0,37 g, 2,83 mmol) disuelto en el mismo disolvente (15 ml). Se deja agitar la reacción a temperatura ambiente durante una noche. Pasado ese tiempo, la disolución se evapora a sequedad y el residuo se extrae con pentano (35 ml). La disolución así obtenida se filtra y se elimina el disolvente a presión reducida, para obtener el compuesto **24** como un aceite de color naranja (0,76 g, 0,92 mmol, 65% rendimiento).

Preparación de $[\text{Hf}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})[\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]\}\{(\eta^2\text{-CMe}=\text{N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3))_2\}]$ **25**.

Se añade $\text{CN}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ (0,47 g, 3,60 mmol) disuelto en tolueno (20 ml) sobre una disolución de $[\text{Hf}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})[\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]\}\text{Me}_2]$ **14** (0,90 g, 1,80 mmol) en el mismo disolvente (20 ml) a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se deja agitando durante una noche. Posteriormente, la disolución se lleva a

sequedad y el residuo se extrae con pentano (40 ml). A continuación se filtra y evapora el disolvente obteniéndose un producto viscoso de color rojo, que se identifica como el compuesto **25** (1,37 g, 1,1 mmol, 80% rendimiento).

Análisis elemental (%) calculado para $C_{36}H_{53}Si_2N_3Hf$: C, 56,71; H, 7,01; N, 5,51. Obtenido: C, 56,42; H, 7,02; N, 5,52.

Preparación de $[Hf\{\eta^5-C_5H_3(SiMe_2-\eta^1-N^tBu)[SiMe_2(CH_2CH=CH_2)]\}\{(\eta^2-CBz=N(2,6-Me_2C_6H_3))_2\}]$ **26**.

Sobre una disolución de $[Hf\{\eta^5-C_5H_3(SiMe_2-\eta^1-N^tBu)[SiMe_2(CH_2CH=CH_2)]\}Bz_2]$ **17** (0,80 g, 1,23 mmol) en tolueno (20 ml), se añade $CN(2,6-Me_2C_6H_3)$ (0,32 g, 2,46 mmol) disuelto en el mismo disolvente (15 ml). Se deja agitar la reacción a temperatura ambiente durante dos días y medio. Pasado ese tiempo, la disolución se evapora a sequedad y el residuo se extrae con pentano (35 ml). La disolución así obtenida se filtra y elimina el disolvente a presión reducida, para obtener un aceite de color naranja que se identifica como **26** (0,79 g, 0,86 mmol, 70% rendimiento).

Análisis elemental (%) calculado para $C_{48}H_{61}Si_2N_3Hf$: C, 63,03; H, 6,72; N, 4,59. Obtenido: C, 63,00; H, 6,55; N, 4,50.

Preparación de $[Zr\{\eta^5-C_5H_3(SiMe_2-\eta^1-N^tBu)[SiMe_2(CH_2CH=CH_2)]\}\{\eta^1-N(2,6-Me_2C_6H_3)CMe=CMe-\eta^1-N(2,6-Me_2C_6H_3)\}]$ **27**.

En una ampolla con llave de teflón se añade una disolución de $[Zr\{\eta^5-C_5H_3(SiMe_2-\eta^1-N^tBu)[SiMe_2(CH_2CH=CH_2)]\}\{(\eta^2-CMe=N(2,6-Me_2C_6H_3))_2\}]$ **23** (0,63 g, 0,93 mmol) en tolueno (30 ml) y se calienta a 70°C durante 2 días. Transcurrido ese tiempo se elimina el disolvente por evaporación y se extrae el residuo con pentano (30 ml). La disolución así obtenida se lleva a sequedad, identificándose el compuesto **27** como un

aceite viscoso de color rojo por espectroscopia de RMN (0,63 g, 0,93 mmol, 100% rendimiento).

Preparación de $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})[\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]\}\{\eta^1\text{-N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{CBz}=\text{CBz-}\eta^1\text{-N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)\}\text{] } \mathbf{28}$.

En una ampolla con llave de teflón se añade una disolución de $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})[\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]\}\{(\eta^2\text{-CBz}=\text{N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3))_2\}] \mathbf{24}$ (0,80 g, 0,97 mmol) en tolueno (40 ml) y se calienta a 80°C durante 4 días. Pasado ese tiempo, la disolución se lleva a sequedad y se extrae el residuo con pentano (40 ml). Se filtra y por evaporación del disolvente se obtiene un sólido aceitoso de color marrón que se identifica por espectroscopia de RMN como **28** (0,80 g, 0,97 mmol, 100% rendimiento).

Preparación de $[\text{Hf}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})[\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]\}\{\eta^1\text{-N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{CMe}=\text{CMe-}\eta^1\text{-N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)\}\text{] } \mathbf{29}$.

En una ampolla con llave de teflón se añade una disolución de $[\text{Hf}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})[\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]\}\{(\eta^2\text{-CMe}=\text{N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3))_2\}] \mathbf{25}$ (0,60 g, 0,79 mmol) en tolueno (30 ml) y se calienta a 80°C durante 2 días y medio. Transcurrido ese tiempo, se elimina el disolvente por evaporación y se extrae el residuo con pentano (30 ml). La disolución así obtenida se lleva a sequedad, identificándose el compuesto **29** como un aceite viscoso de color marrón (0,60 g, 0,79 mmol, 100% rendimiento).

Análisis elemental (%) calculado para $\text{C}_{36}\text{H}_{53}\text{Si}_2\text{N}_3\text{Hf}$: C, 56,71; H, 7,01; N, 5,51. Obtenido: C, 56,42; H, 7,02; N, 5,52.

Preparación de $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})[\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]\}\{\eta^1\text{-CMe}=\text{N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\}]$ **30**.

En una ampolla con llave de teflón se añade una disolución de $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})[\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]\}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Me}]$ **22** (0,70 g, 1,51 mmol) en tolueno (20 ml) y un equivalente de $\text{CN}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ (0,20 g, 1,51 mmol) disuelto en el mismo disolvente (10ml). Se calienta a 85°C durante 4 días y transcurrido ese tiempo se elimina el disolvente por evaporación. El residuo se extrae con pentano (30 ml), se filtra y se lleva a sequedad obteniéndose el compuesto **30** como un aceite de color naranja (0,67 g, 1,13 mmol, 75% rendimiento).

Análisis elemental (%) calculado para $\text{C}_{31}\text{H}_{46}\text{Si}_2\text{N}_2\text{Zr}$: C, 62,67; H, 7,80; N, 4,72. Obtenido: C, 62,84; H, 7,41; N, 4,72.

Reacción de $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})[\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]\}\text{Bz}_2]$ **16** con $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$.

Sobre una mezcla de **16** (0,02 g, 0,035 mmol) y $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (0,018 g, 0,035 mmol) en un tubo de RMN con cierre de teflón, se añade C_7D_8 a temperatura ambiente dentro de la caja seca. Se produce la formación del complejo iónico que es totalmente soluble en dicho disolvente, obteniéndose una disolución de color naranja. Se introduce el tubo en el equipo de RMN para identificar el compuesto $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})(\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-CH}_2\text{CHBzCH}_2)\}^+[(\text{PhCH}_2)\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-]$ **31** mediante espectroscopia a 25°C.

Reacción de $[\text{Hf}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})[\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]\}\text{Bz}_2]$ **17** con $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$.

Sobre una mezcla equimolar de **17** (0,08 g, 0,12 mmol) y $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (0,06 g, 0,12 mmol) se añade C_7D_8 en un tubo de teflón valvulado. La

especie iónica que es totalmente soluble en dicho disolvente, da lugar a una disolución de color naranja que se identifica como el compuesto $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})(\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-CH}_2\text{CHBzCH}_2)\}\text{}]^+[(\text{PhCH}_2)\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ **32**.

Reacción de $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})[\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]\}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Me}]$ **21** con $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$.

Se mezcla en un tubo de teflón valvulado el compuesto **21** (0,02 g, 0,048 mmol) y $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (0,024 g, 0,048 mmol), añadiéndose posteriormente una mezcla de $\text{C}_6\text{D}_6/\text{BrC}_6\text{D}_5$ a temperatura ambiente. La disolución de color roja obtenida se identifica por espectroscopia de resonancia magnética nuclear a 25°C como el compuesto $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})(\text{SiMe}_2\text{-}\eta^2\text{-CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]^+[\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ **33**.

Reacción de $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})[\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]\}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Me}]$ **22** con $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$.

Sobre una mezcla de **22** (0,04 g, 0,086 mmol) y $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (0,044 g, 0,086 mmol), se añade $\text{C}_6\text{D}_6/\text{BrC}_6\text{D}_5$ a temperatura ambiente, en un tubo de RMN con cierre de teflón dentro de la caja seca. La disolución de color naranja formada es identificada como el compuesto $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})(\text{SiMe}_2\text{-}\eta^2\text{-CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]^+[\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ **34** mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear a 25°C.

V.5.Descripción de las preparaciones de los polímeros.

V.5.1. Polimerización de etileno.

Todas las pruebas de polimerización de etileno se llevaron a cabo en un autoclave Büchi con agitador mecánico.

En los experimentos realizados en la Universidad Tecnológica de Eindhoven (Holanda), primero se selecciona la temperatura de trabajo en el baño termostático y se pone a vacío el reactor. Cuando se ha purgado el sistema con argón se introducen 100 ml de tolueno y la cantidad necesaria de MAO. Por último se adicionan $4,4 \times 10^{-6}$ moles de catalizador (en disolución) y se inicia la polimerización introduciendo la presión de etileno requerida (3 y 5 atm). Una vez transcurrido el periodo de tiempo determinado, se cierra la corriente de etileno, se elimina la atmósfera de gas del reactor y se añade una mezcla de metanol acidificado al 5%. El polímero resultante se lava con agua destilada y metanol, se filtra y se seca en la estufa de vacío a 50°C durante 24 horas.

Los ensayos realizados en la Universidad de Alcalá, se llevan a cabo seleccionando la temperatura de trabajo en el baño termostático e introduciendo en el reactor una ampolla sellada que contiene el catalizador ($2,7 \times 10^{-5}$ moles). El aire del reactor se elimina con ciclos de vacío-argón y a continuación se añaden 60 ml de tolueno con la cantidad deseada de MAO. Se deja saturar la disolución durante media hora a la presión correspondiente y transcurrido ese tiempo se rompe la ampolla mediante agitación, iniciándose el periodo de polimerización. Tras ese periodo se cierra la llave de etileno, se elimina la presión del gas y se inyecta la mezcla de metanol acidificado al 5%. El polímero se lava con agua y metanol, se separa por filtración y se seca en la estufa de vacío a 50°C durante 24 horas.

Cuando se utiliza $B(C_6F_5)_3$ como cocatalizador, se pesa en la ampolla junto al catalizador bajo atmósfera inerte y una vez sellada se introduce en

el reactor. En estas pruebas se emplea como agente limpiador TIBA en lugar de MAO.

V.5.2. Polimerización de estireno.

Los experimentos de polimerización de estireno se realizaron en pequeños reactores de 100 ml con un agitador magnético. Una vez realizados los ciclos de vacío-argón, se inyectan 40 ml de tolueno y 5 ml de monómero. Se deja que la mezcla alcance la temperatura deseada con agitación constante y se añaden 2×10^{-5} moles de catalizador (en disolución). Transcurrido el tiempo de polimerización se precipita el polímero mediante la adición de una mezcla de metanol acidificada al 5%. El polímero resultante se trata con agua y metanol, se filtra y se seca en la estufa de vacío a 50°C durante 24 horas.

V.5.3. Copolimerización de etileno/1-hexeno.

Las pruebas de copolimerización se realizaron en un reactor Büchi con agitación magnética e introduciendo $2,7 \times 10^{-5}$ moles de catalizador en una ampolla sellada. Una vez seleccionada la temperatura deseada y eliminado el aire del autoclave, se inyectan 50 ml de tolueno con la cantidad de MAO determinada y 5 ml de 1-hexeno. Se deja saturar la disolución durante media hora a la presión de etileno deseada, tras la cual se rompe la ampolla mediante agitación, iniciándose la polimerización. La reacción se finaliza añadiendo la mezcla de MeOH/HCl y tratando el copolímero resultante de la forma habitual.

V.6. Referencias bibliográficas.

- (1) Errington, R. J. *Advanced Practical Inorganic and Metallorganic Chemistry* **1997**, Ed. Blackie A&P an Imprint of Chapman & Hall, London, UK.
- (2) Perrin, D. D.; Armarego, W. L. *Purification of Laboratory Chemicals*. 3^a Ed. Butterworth-Heinemann Ltd. **1988**.
- (3) King, R. B.; Stone, F. G.; Jolly, W. L.; Austin, G.; Covey, W.; Rabinovich, D.; Steinberg, H.; Tsugawa, R. *Inorg. Synth.* **1963**, 7, 99.
- (4) Herrmann, W. A. *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry* **1996**, 1, Georg Thieme Verlag, 51.
- (5) Panda, T. K.; Gamer, M. T.; Roesky, P. W. *Organometallics* **2003**, 22, 877.
- (6) Manzer, L. E. *Inorg. Synth.* **1982**, 21, 135.
- (7) Schrock, R. R. *J. Organomet. Chem.* **1976**, 122, 209.
- (8) Nicolás, P.; Royo, P.; Galakhov, M. V.; Blacque, O.; Jacobsen, H.; Berke, H. *Dalton Trans.* **2004**, 2943.
- (9) Massey, A. G.; Park, A. J. *J. Organomet. Chem.* **1964**, 2, 245.
- (10) Massey, A. G.; Park, A. J. *J. Organomet. Chem.* **1964**, 2, 461.

Conclusiones

Los resultados de los estudios que se describen en esta Memoria se pueden resumir en las siguientes conclusiones:

1. Los derivados dicloro η^5 -ciclopentadienil- η^1 -amido $[M\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})[\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]\}\text{Cl}_2]$ ($M = \text{Ti, Zr, Hf}$) se obtienen con buenos rendimientos mediante reacción de los tetrahaluros MCl_4 con la sal dilitiada $[\text{Li}_2\{1\text{-SiMe}_2\text{N}^t\text{Bu-3-SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{C}_5\text{H}_3\}]$, mientras que los derivados $[M\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3[\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)]\}[\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]\}\text{Cl}_2]$ ($M = \text{Ti, Zr, Hf}$) que resultan del uso de la sal dilitiada $[\text{Li}_2\{1\text{-SiMe}_2\text{N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{-3-SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{C}_5\text{H}_3\}]$ se obtienen con bajos rendimientos como consecuencia de su fácil descomposición con liberación de amina. Estos compuestos han sido caracterizados mediante técnicas de RMN y las estructuras moleculares de los complejos $[\text{ZrCl}(\mu\text{-Cl})\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})[\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]\}]$ y $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3[\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)]\}[\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]\}\text{Cl}_2]$ fueron determinadas por difracción de rayos-X.

2. Los derivados dialquilo $[M\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})[\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]\}\text{R}_2]$ ($M = \text{Ti, Zr, Hf}$; $\text{R} = \text{Me, CH}_2\text{Ph}$), se obtienen mediante la alquilación de los complejos dicloruro con dos equivalentes de MgClMe y MgClBz , o un equivalente de $\text{MgBz}_2(\text{THF})_2$.

Reacciones análogas de los complejos dicloruro con CpNa son altamente diastereoselectivas y producen como especies únicas los derivados $[M\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})[\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]\}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cl}]$ ($M = \text{Ti, Zr, Hf}$), que resultan de la reacción de alquilación del átomo de cloro más alejado del sustituyente sililalilo del anillo ciclopentadienilo, como queda avalado por las estructuras moleculares de los compuestos $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})[\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]\}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cl}]$ y $[\text{Hf}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})[\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]\}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cl}]$ determinadas mediante difracción de rayos-X.

La alquilación de los derivados de titanio y circonio anteriormente citados con 1 equivalente de MeMgCl y MeLi respectivamente, conduce a

la formación de los compuestos monometilo $[M\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})[\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]\}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Me}]$ ($M = \text{Ti, Zr}$), mientras que el análogo derivado de hafnio no experimenta ninguna transformación. Tampoco pueden ser aislados los correspondientes complejos monobencilo, probablemente como consecuencia del mayor volumen estérico de dicho sustituyente.

3. Las reacciones de los complejos $[M\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})[\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]\}\text{R}_2]$ ($M = \text{Zr, Hf}$; $\text{R} = \text{Me, Bz}$) con 2 equivalentes de 2,6-dimetilfenilisocianuro transcurre a través de la formación de los derivados monoiminoacilo, que no pueden ser aislados porque se transforman simultáneamente en los correspondientes complejos diiminoacilo.

Únicamente la reacción del compuesto dibencilo de hafnio con 1 equivalente de isocianuro, conduce a una mezcla en la que el derivado monoiminoacilo es el producto mayoritario, permitiendo abordar un estudio más detallado de esta sustancia. La aplicación de técnicas RMN- ^1H NOESY-1D, permite establecer que la primera inserción origina el derivado η^2 -iminoacilo, que adopta una disposición *endo* por inserción en el grupo alquilo estéricamente menos impedido, es decir, el que se encuentra más alejado del sustituyente sililalilo del anillo ciclopentadienilo.

La activación térmica de los compuestos metil y bencil diiminoacilo de circonio y metil diiminoacilo de hafnio, produce el acoplamiento intramolecular de los grupos iminoacilo y conduce a la formación de los correspondientes derivados diazacirconaciclopenteno $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})[\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]\}\{\eta^1\text{-N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{CR}=\text{CR-}\eta^1\text{-N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)\}]$ ($\text{R} = \text{Me, Bz}$) y $[\text{Hf}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})[\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]\}\{\eta^1\text{-N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{CMe}=\text{CMe-}\eta^1\text{-N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)\}]$. La reacción de acoplamiento de estos complejos es más favorable para los derivados de circonio y para el alquilo de menor tamaño (metilo).

La inserción de 2,6-dimetilfenilisocianuro en el enlace circonio-metilo del complejo $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})[\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]\}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Me}]$ conduce a la formación del derivado $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})[\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]\}\{(\eta^1\text{-CMe}=\text{N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5))\}]$ cuyo estudio estructural no permite confirmar el modo de coordinación η^1 esperado para el ligando iminoacilo.

4. Las reacciones de los complejos dibencilo $[\text{M}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})[\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]\}(\text{CH}_2\text{Ph})_2]$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$) con $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ generan los compuestos catiónicos $[\text{M}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})[\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{Ph})\text{CH}_2]\}][(\text{CH}_2\text{Ph})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$) cuyo estudio estructural mediante técnicas de RMN TOCSY-1D, HMQC-2D y NOESY-1D, confirma que se produce la inserción del extremo olefínico del ligando alildimetilsililo, por migración del grupo bencilo al carbono interno de la olefina con una conformación *endo*. La especie resultante queda estabilizada mediante interacción con el anión bencilborato.

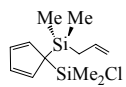
Los compuestos dicitopentadienilo $[\text{M}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})[\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]\}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Me}]$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$) reaccionan con $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ para formar las especies catiónicas $[\text{M}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})(\text{SiMe}_2\text{-}\eta^2\text{-CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)][\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$) que contienen el extremo olefínico del ligando alildimetilsililo coordinado al centro metálico. El estudio estructural mediante técnicas de RMN TOCSY-1D, HMQC-2D, HMBC-2D y NOESY-1D, confirma la coordinación intramolecular de la olefina al centro metálico y la disposición *exo* de la misma.

Todos estos compuestos catiónicos se comportan como especies únicas y estables a temperatura ambiente.

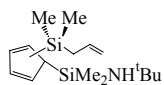
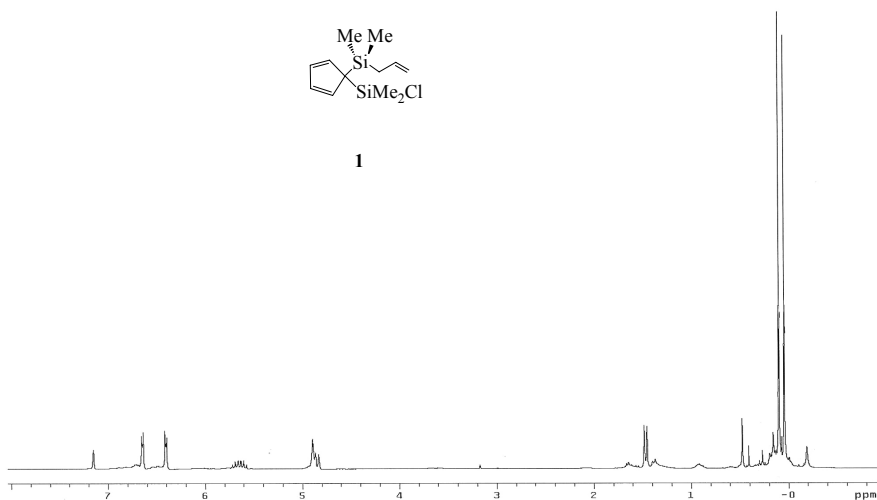
5. Los ensayos de polimerización realizados con los catalizadores $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})\text{Cl}_2]$ y $[\text{M}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})[\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]\}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cl}]$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$) demuestran que las especies con un único enlace metal-cloro son las más activas para la polimerización de etileno. Las pruebas de copolimerización de etileno/1-

hexeno realizadas también indican que la actividad de este tipo de complejos es mayor, aunque proporcionan una menor incorporación del 1-hexeno.

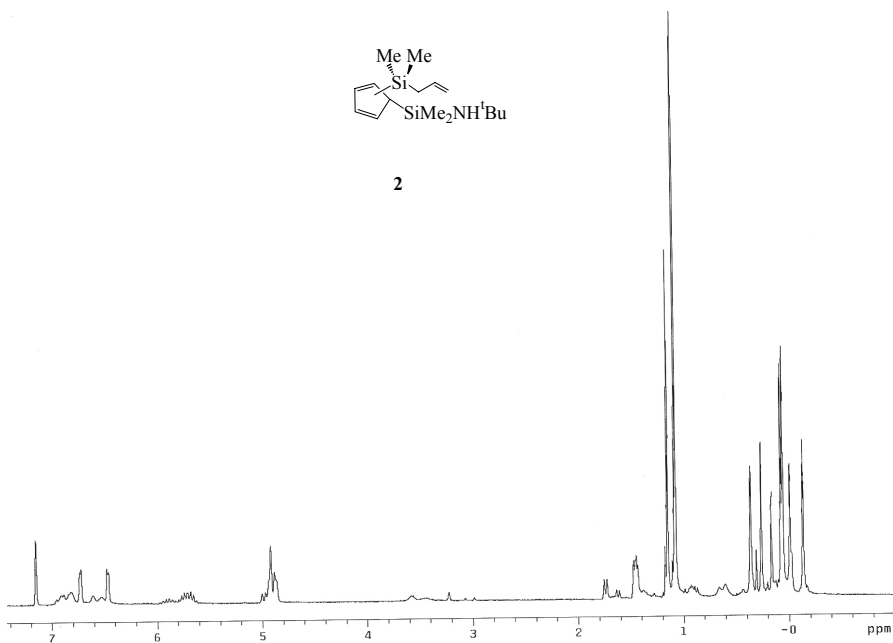
Selección de espectros

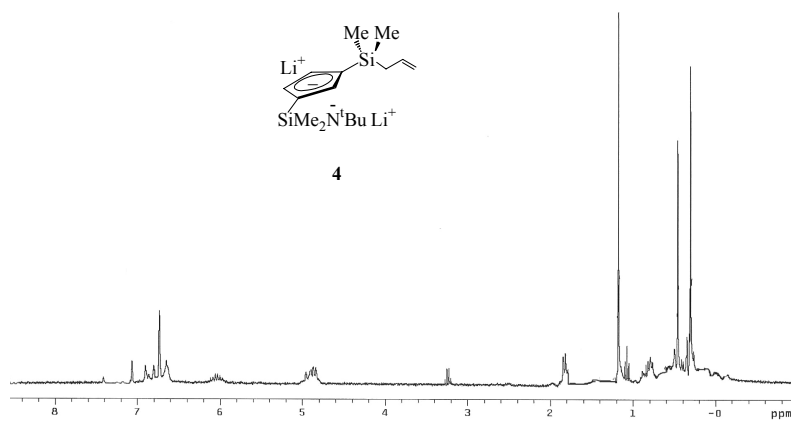
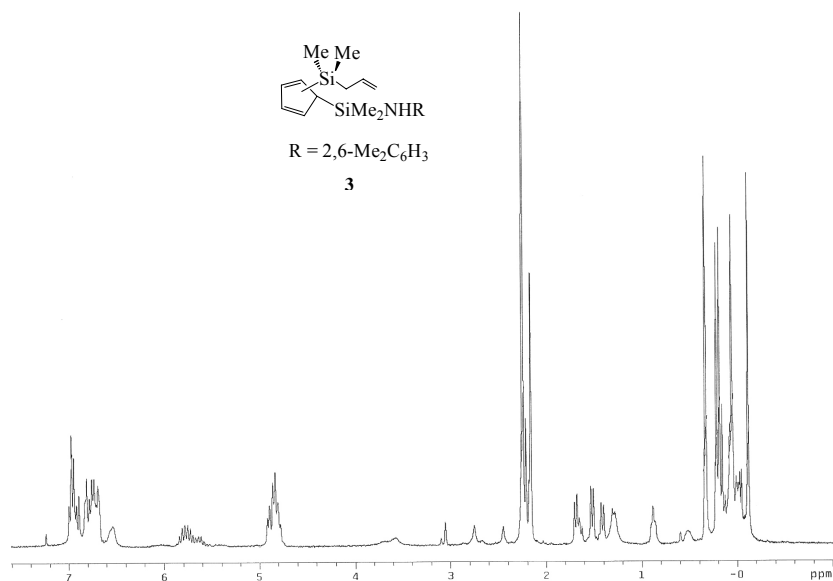


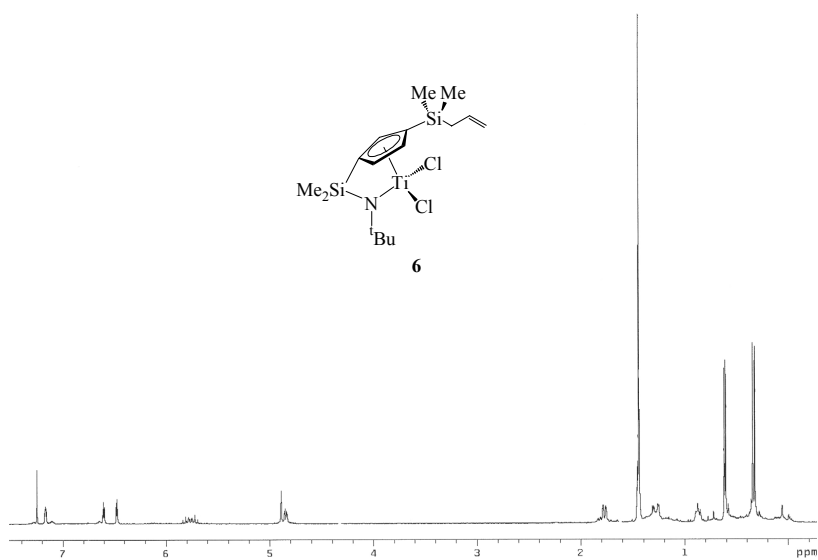
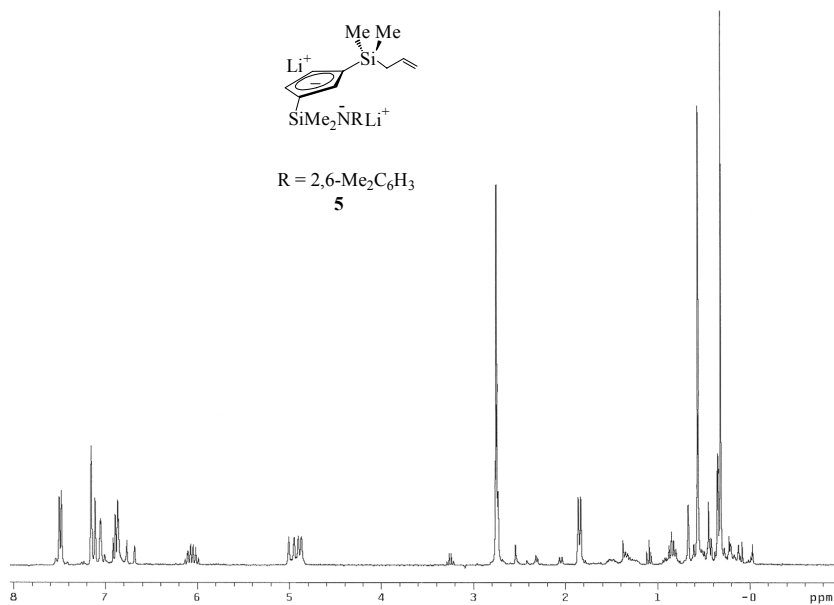
1

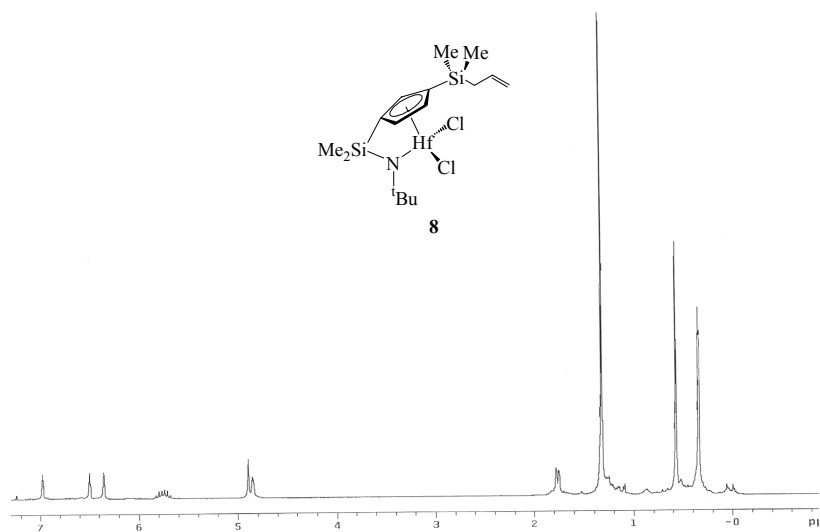
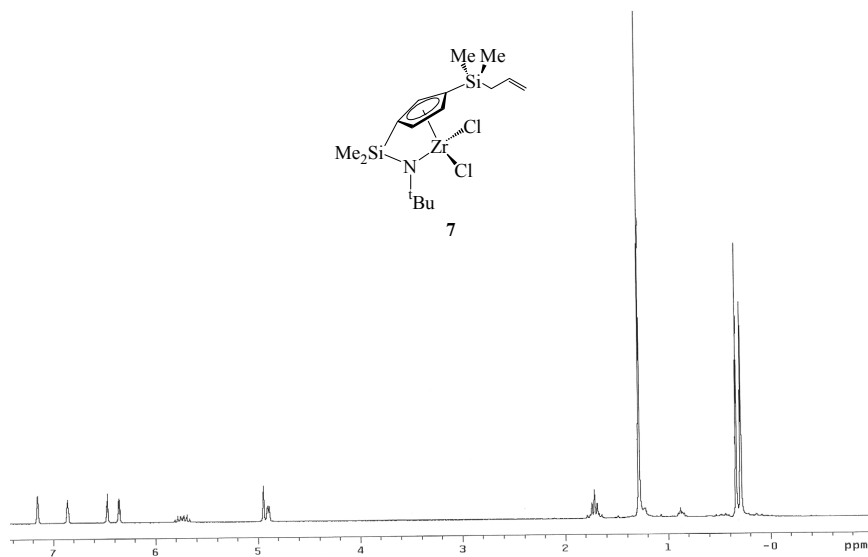


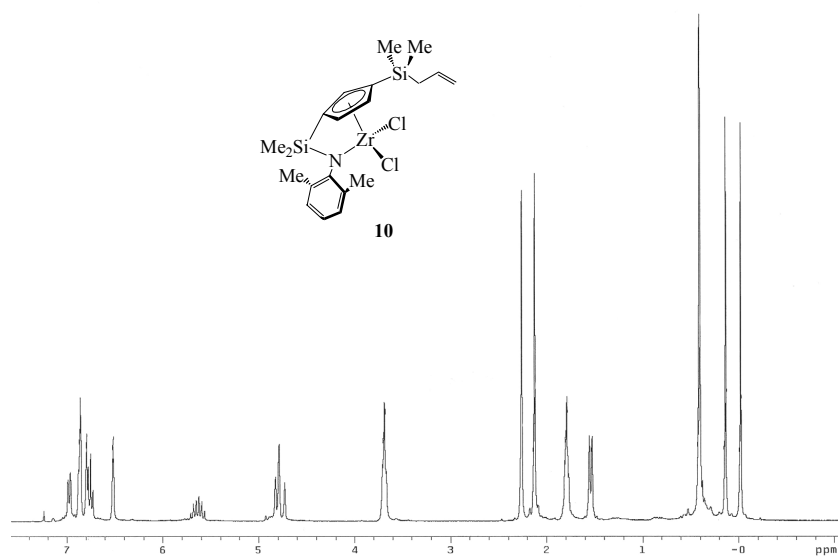
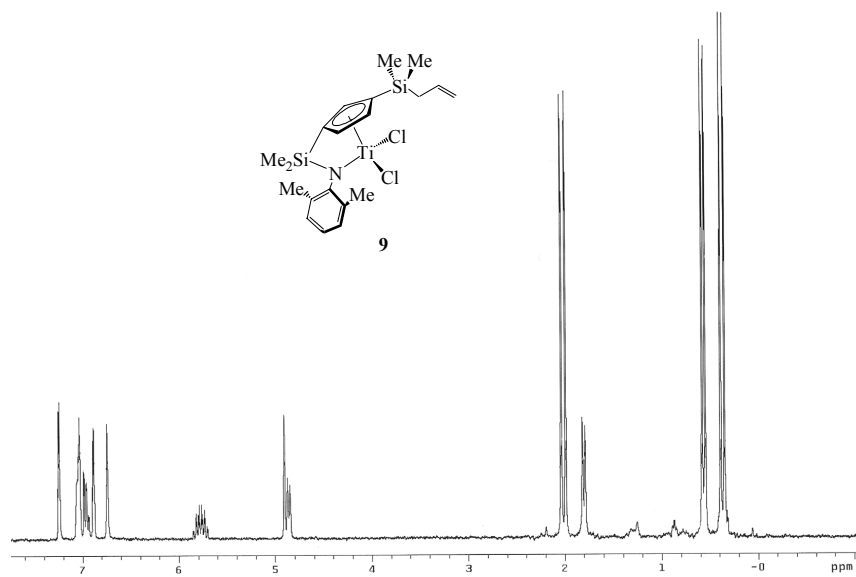
2

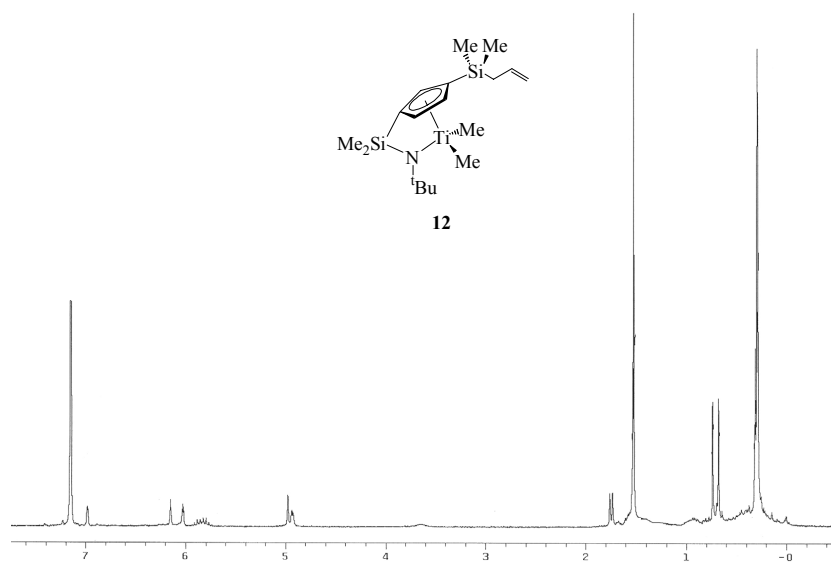
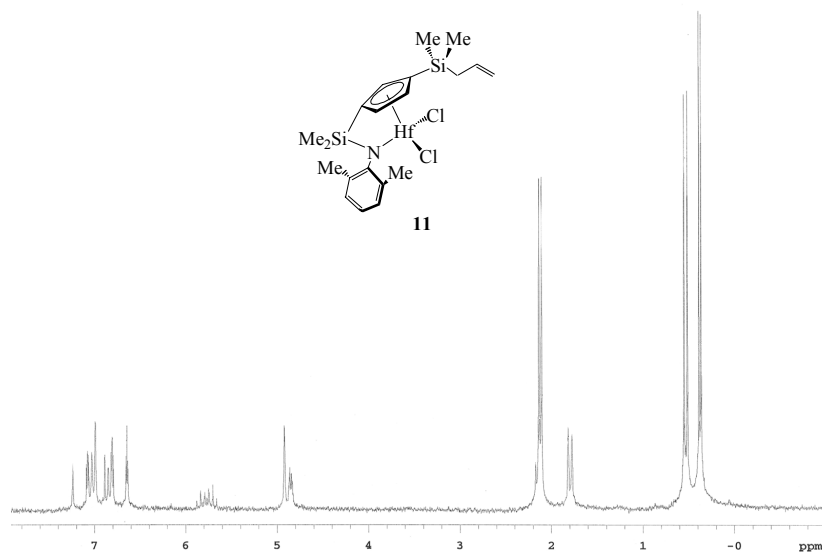


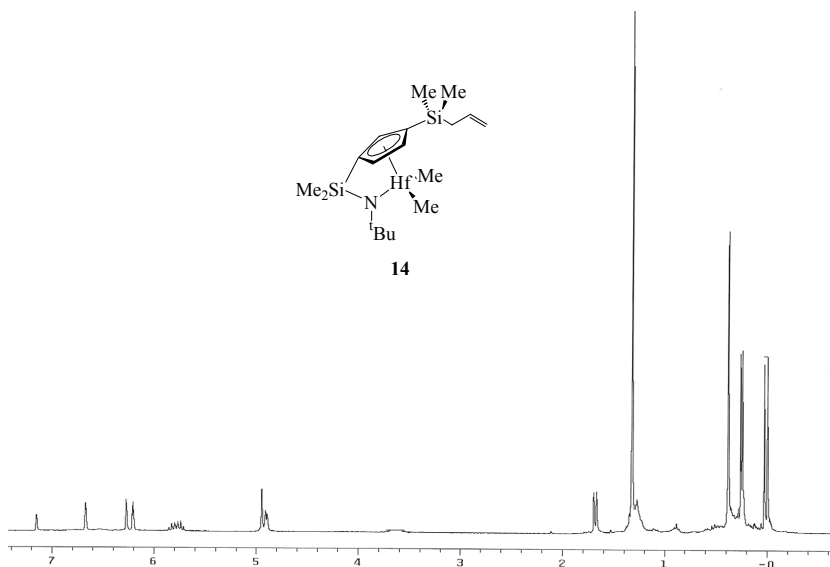
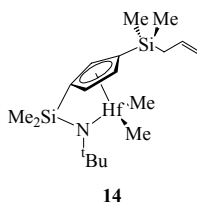
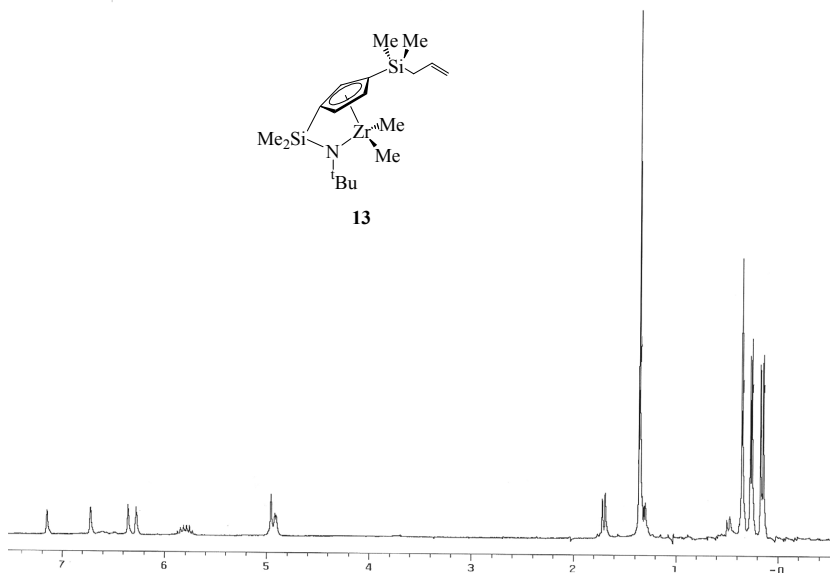
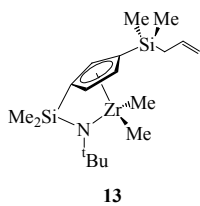


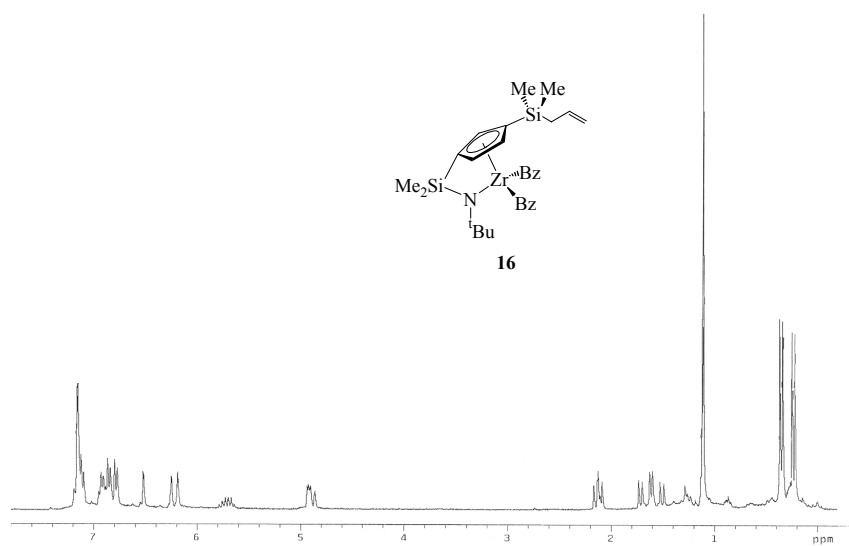
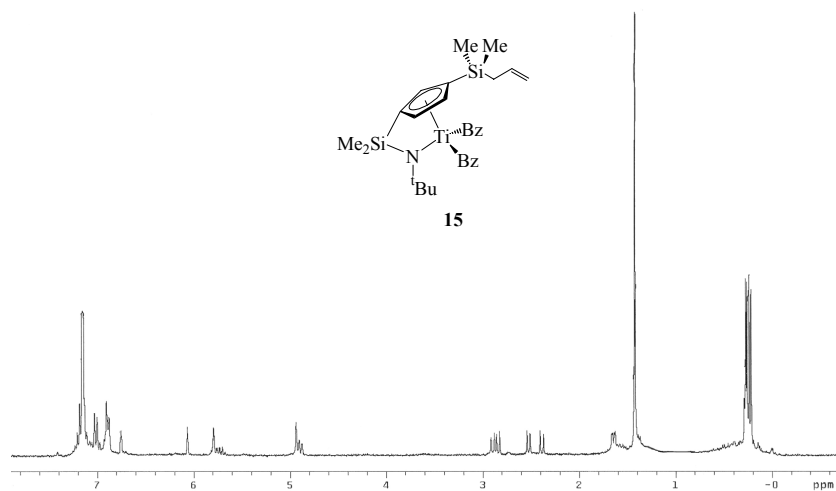


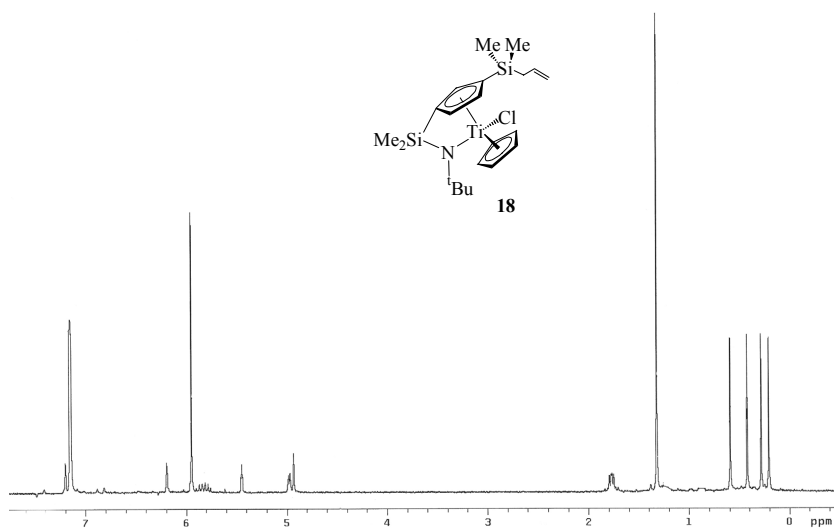
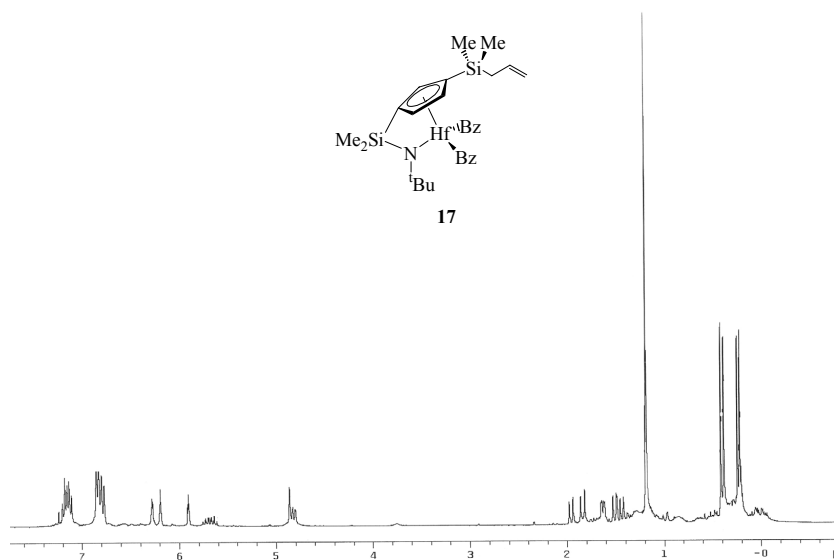


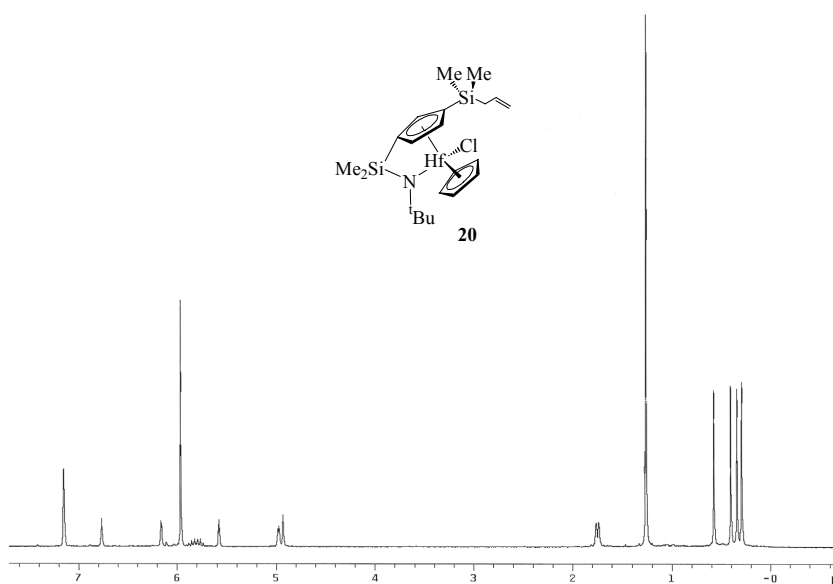
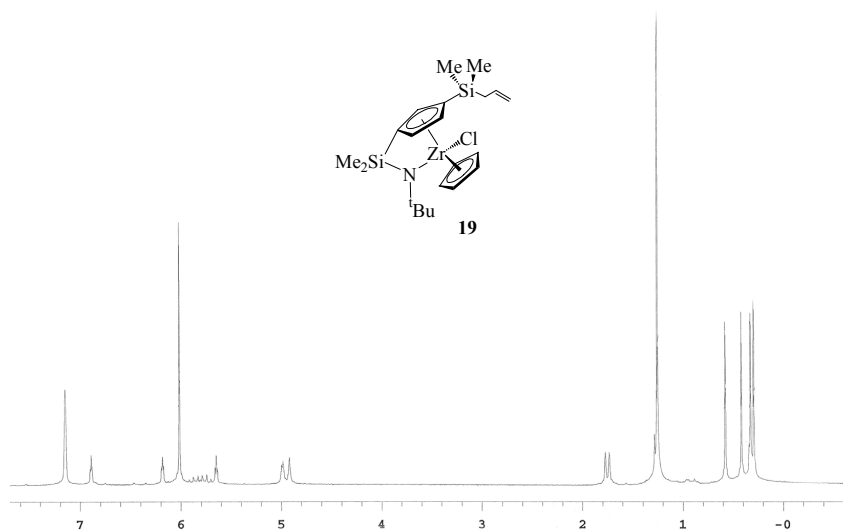


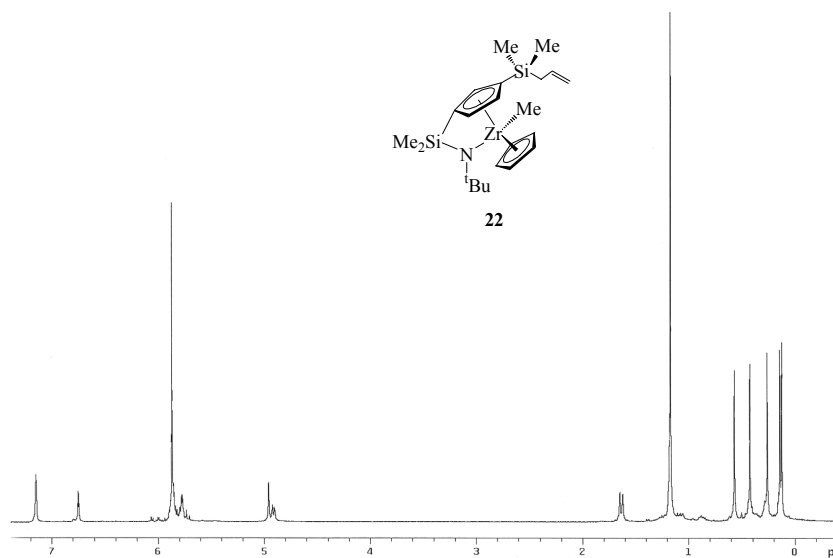
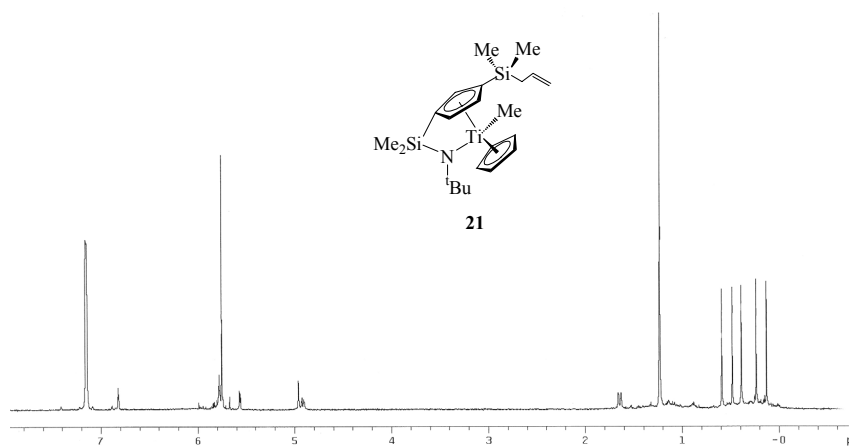


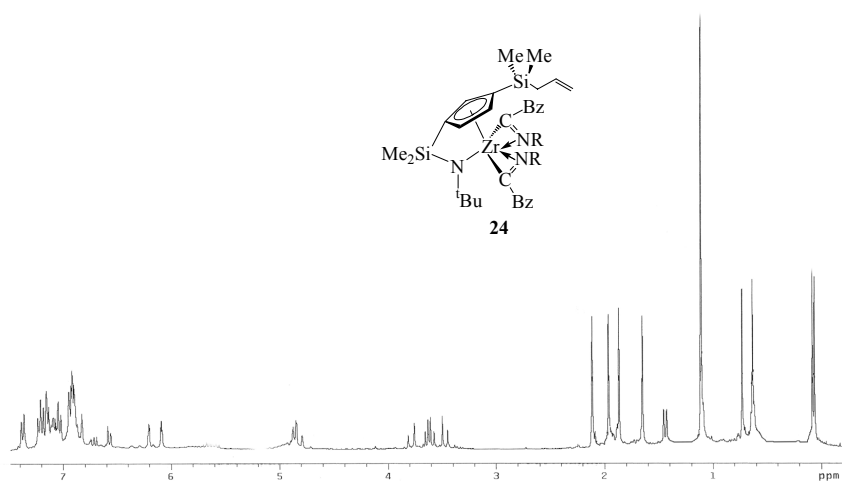
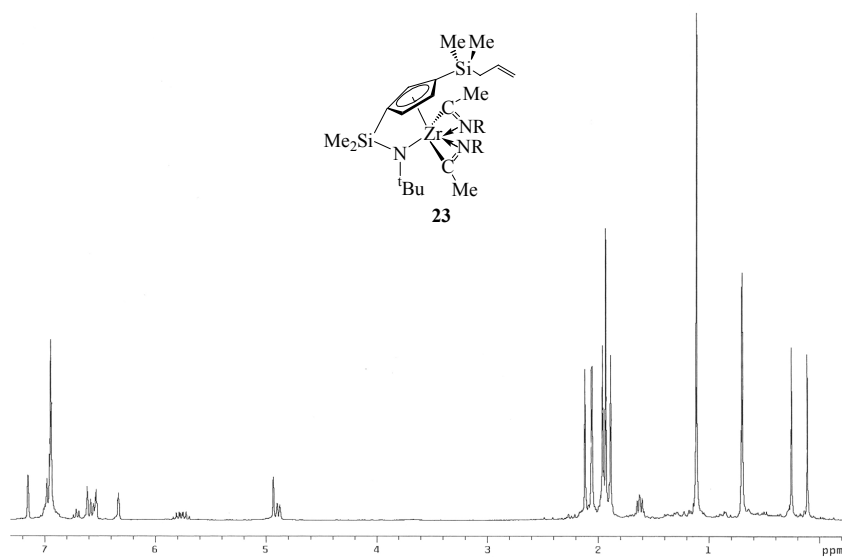


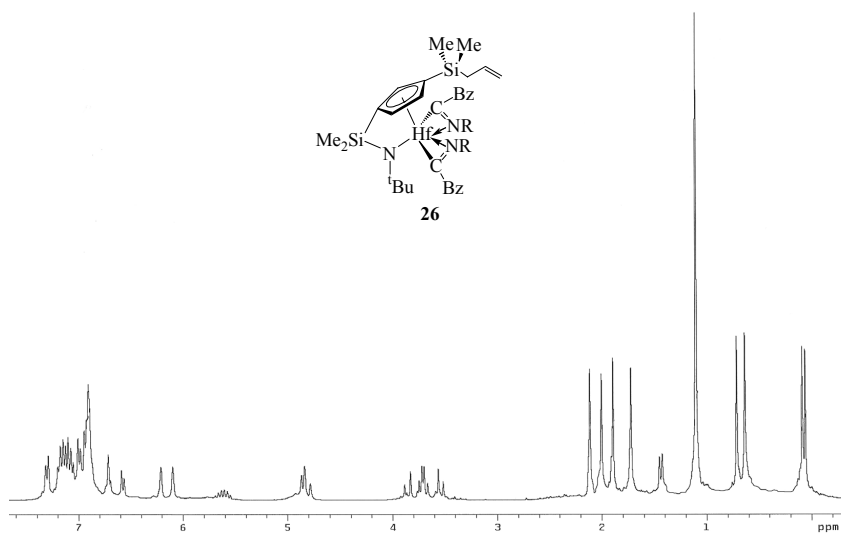
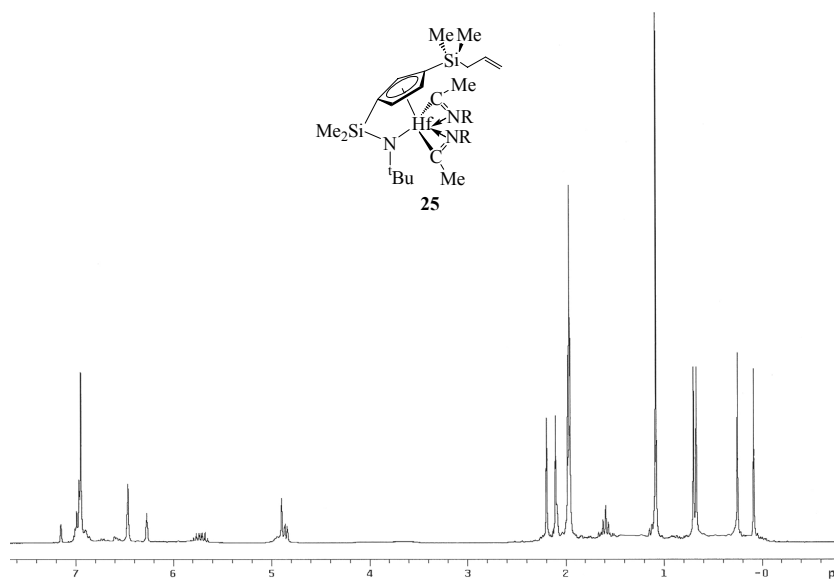


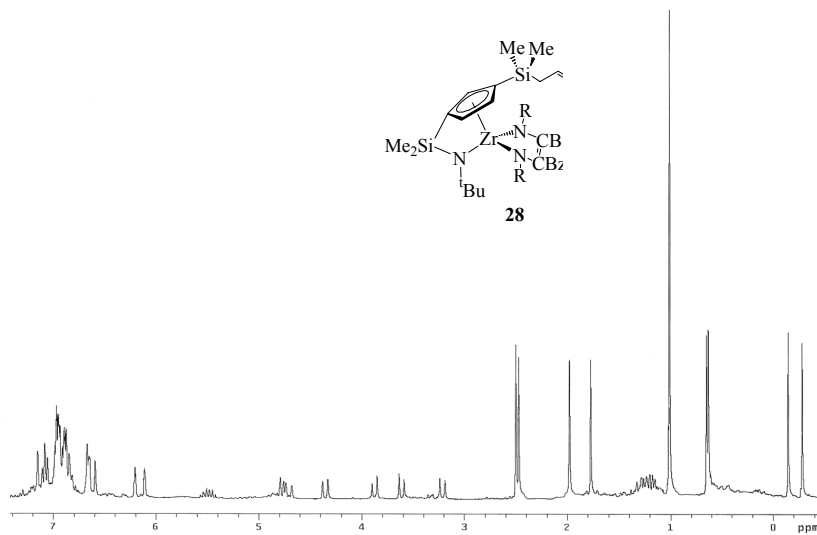
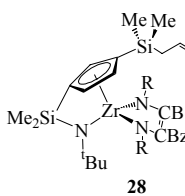
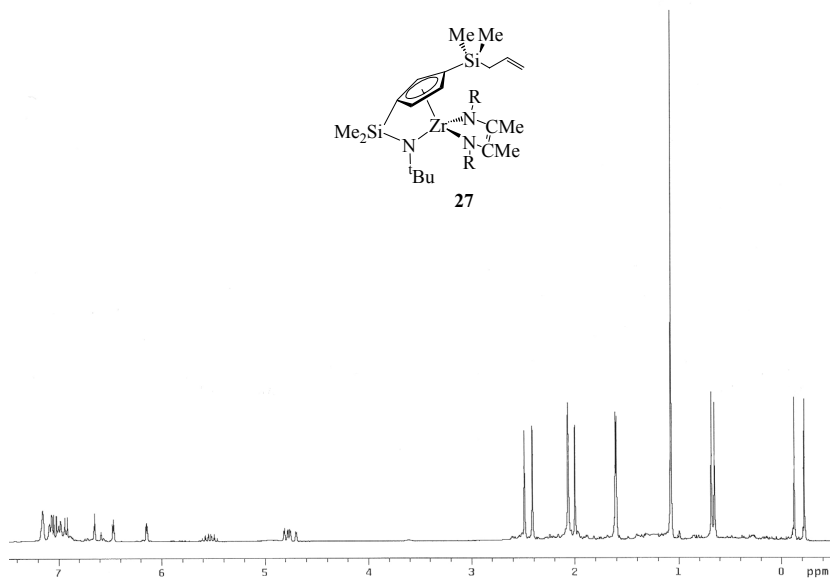
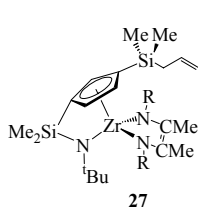


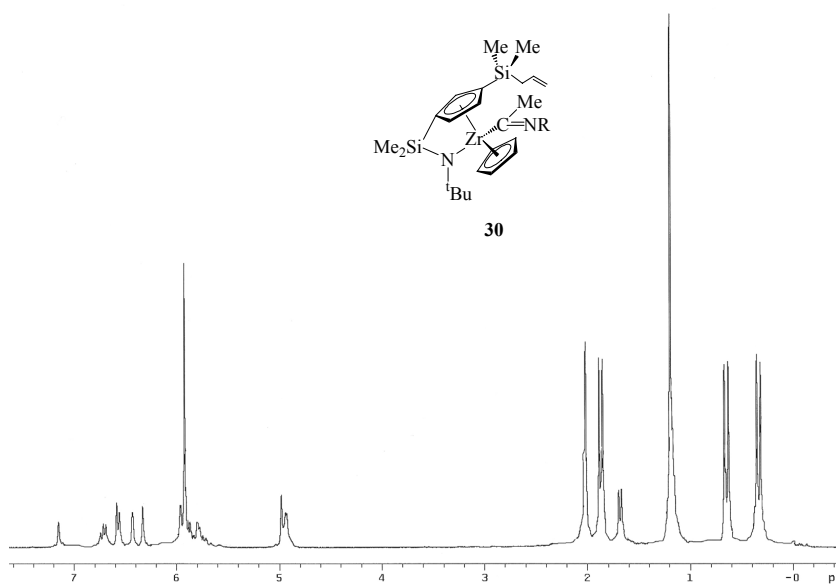
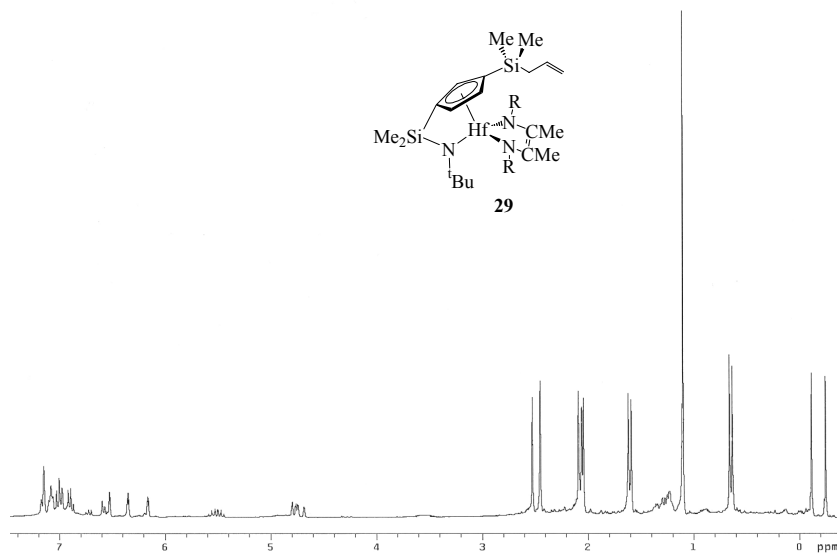


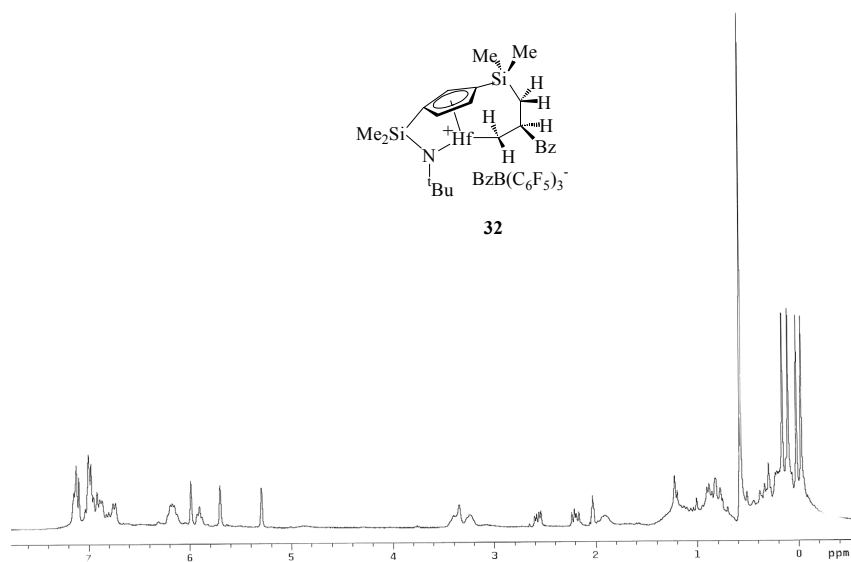
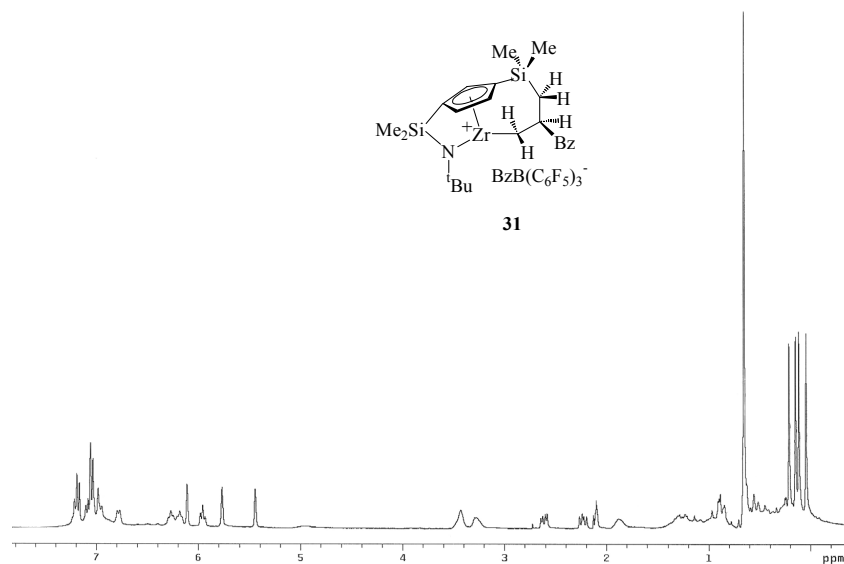


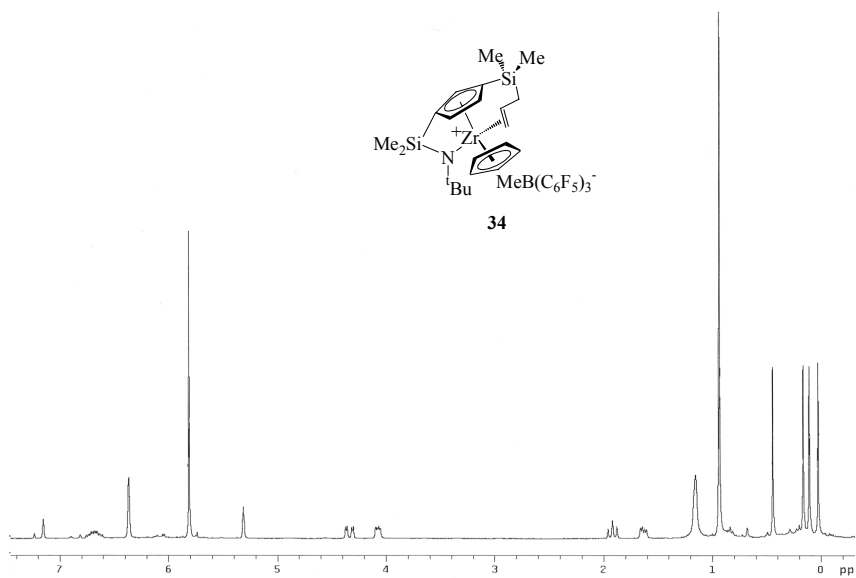
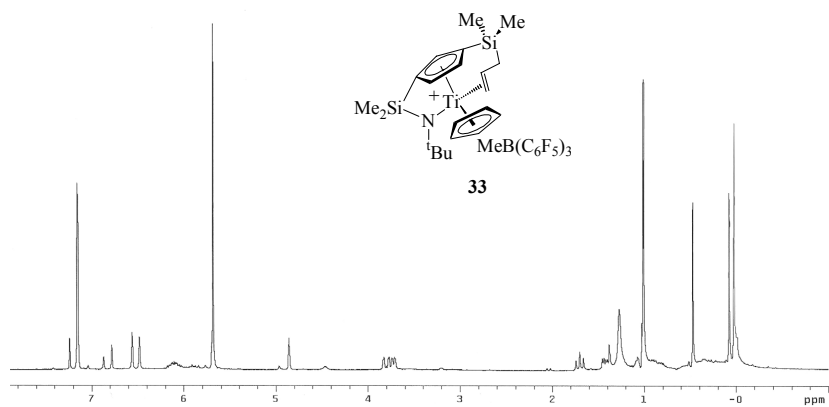












Summary

Introduction.

Since initial studies on scandium catalysts the success of η^5 -cyclopentadienylsilyl- η^1 -amido group 4 metal complexes as efficient catalysts for olefin polymerization has motivated numerous studies and applications.¹⁻⁴ The active species of these homogeneous Ziegler-Natta catalysts is a cationic coordinatively unsaturated 12-electron d^0 alkyl compound. Alkene coordination to the metal alkyl cation followed by alkyl migration to the coordinated alkene is the generally accepted mechanism of propagation.^{5,6}

Several strategies have been used to stabilize the intermediate cationic (alkylalkene) η^5 -cyclopentadienylsilyl- η^1 -amido d^0 group-4 metal complexes.⁷⁻¹⁴ We have described the formation of catalytically active group 4 metal cationic species stabilized by coordination of the silylallyl olefinic moiety of η^5 -cyclopentadienylsilyl- η^1 -amido and metallocene compounds.¹⁵⁻¹⁷

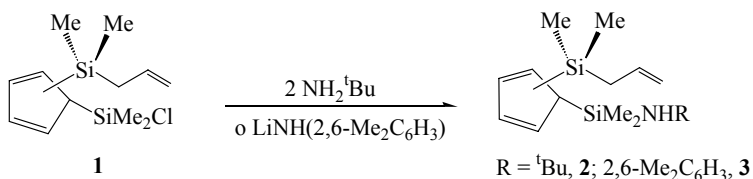
Over the past few years there has been a growing interest in developing precatalysts containing only one such group which can be active for olefin polymerization.¹⁸⁻²¹ We have developed the synthesis of new η^1 -amidosilylmetallocene derivatives, their behaviour in reactions with $B(C_6F_5)_3$ and as catalysts for olefin polymerization processes.

Metal alkyl compounds are convenient models not only for olefin polymerization but also for insertion reactions.²²⁻³² We have synthesised and characterised the insertion reactions of isocyanides into metal-alkyl bonds of dialkyl (allylsilyl)(amidosilyl)cyclopentadienyl group 4 metal complexes and C-C coupling reactions of the resulting iminoacyl derivatives.

Results and Discussion.

Synthesis of chloro complexes.

The disubstituted cyclopentadiene $C_5H_4(SiMe_2Cl)[SiMe_2(CH_2CH=CH_2)]$ **1** was isolated by reaction of the lithium salt $Li[C_5H_4SiMe_2(CH_2CH=CH_2)]^{15,16}$ with $SiMe_2Cl_2$ followed by reaction with NH_2^tBu and $LiNH(2,6-Me_2C_6H_3)$ to give the aminosilyl cyclopentadienes $C_5H_4[SiMe_2(CH_2CH=CH_2)][SiMe_2(NHR)]$ ($R = ^tBu$ **2**, 2,6- $Me_2C_6H_3$ **3**), (Scheme 1).



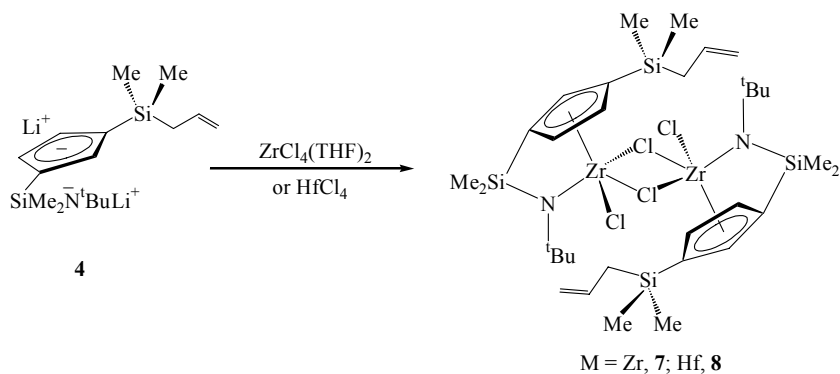
Scheme 1

The chlorosilyl derivative **1** was identified by 1H NMR spectroscopy as the unique 1,1-isomer. However, formation of the 1,3-isomer is favoured for the aminosilyl compounds **2** and **3** due to the presence of the more sterically demanding amino substituents.

The mixture of isomers of the disilylcyclopentadienes **2** and **3** were metallated by reaction with 2 equivalents of nBuLi to give the dilithium salts, isolated as white solids containing one single component identified by 1H NMR spectroscopy as the 1,3-isomer $Li_2[1-SiMe_2NR-3-SiMe_2(CH_2CH=CH_2)C_5H_3]$ ($R = ^tBu$ **4**, 2,6- $Me_2C_6H_3$ **5**).

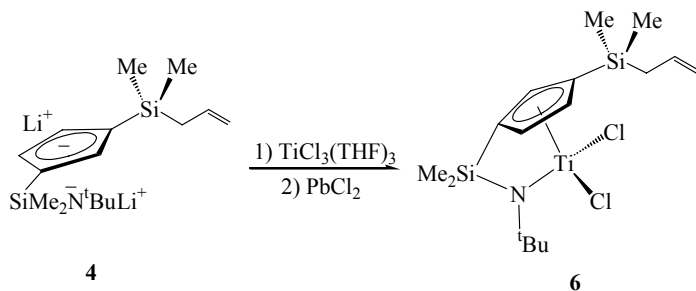
Direct synthesis based on halide metathesis,^{33,34} when the metal tetrahalides were treated with 1 equiv of the dilithium salts **4** and **5**, was used to transfer the cyclopentadienyl-silyl-amido ligand, as shown in Scheme 2. Reaction of **4** with $ZrCl_4(THF)_2$ and $HfCl_4$ in toluene at room

temperature yielded the “constrained geometry” complexes $[\text{MCl}(\mu\text{-Cl})\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})[\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]\}_2]$ ($\text{M} = \text{Zr}$ **7**, Hf **8**), which were isolated in high yield as crystalline solid **7** and an oily solid **8**.



Scheme 2

However similar reaction with TiCl_4 led to a mixture containing reduction products from which the desired compound could be isolated in very low yields.¹ The most convenient method was the direct access to the titanium(III) complex by reaction of the dilithium salt **4** with $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ and further oxidation with PbCl_2 ³⁵ to give the complex $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})[\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]\}_2\text{Cl}_2]$ **6** as a dark oil in high yield.



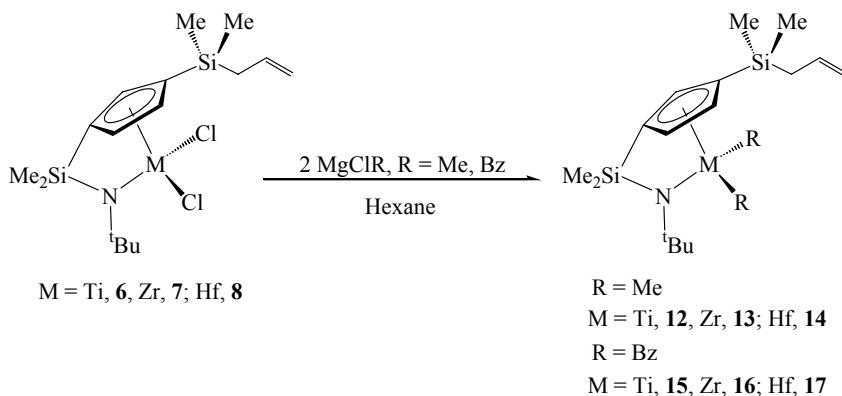
Scheme 3

Analogous reactions using the dilithium salt of the corresponding 2,6-dimethylphenylamido ligand **5** were carried out in the hope of obtaining improved crystallinity³⁶ of the resulting metal compounds. However the new dichloro-complexes $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3[\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N(2,6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)]\}[\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH=CH}_2)]\}\text{Cl}_2]$ **9** and $[\text{MCl}(\mu\text{-Cl})\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3[\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N(2,6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)]\}[\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH=CH}_2)]\}\}_2]$ ($\text{M} = \text{Zr}$ **10**, Hf **11**) easily decomposed with elimination of free amine, consequently they were difficult to purify, giving rather low yields (lower than 30%) after purification. These compounds were not further studied.

All compounds were identified by elemental analysis and NMR spectroscopy. The dimeric structure of complex **7** in the solid state and the monomeric structure of compound **9** were determined by X-ray diffraction methods on single crystals obtained from hexane solutions cooled at -35°C . The same dimeric structure may be tentatively assigned to all of the other **8**, **10** y **11** complexes in the solid state, as represented in Scheme 2.

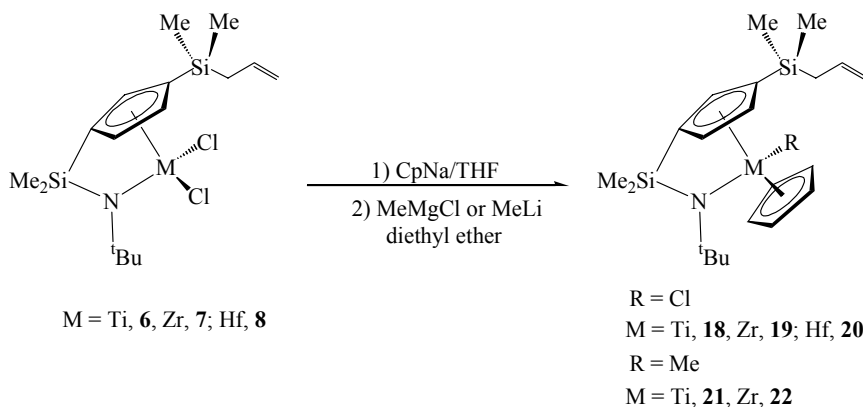
Synthesis of alkyl complexes.

As shown in Scheme 4, reactions of complexes **6-8** with 2 equiv of MgClR ($\text{R} = \text{Me}$, CH_2Ph)³⁷⁻⁴³ in hexane at room temperature gave the dialkyl complexes $[\text{M}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})[\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH=CH}_2)]\}\text{Me}_2]$ ($\text{M} = \text{Ti}$ **12**, $\text{M} = \text{Zr}$ **13**, $\text{M} = \text{Hf}$ **14**) and $[\text{M}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})[\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH=CH}_2)]\}\text{(CH}_2\text{Ph)}_2]$ ($\text{M} = \text{Ti}$ **15**, $\text{M} = \text{Zr}$ **16**, $\text{M} = \text{Hf}$ **17**) which were isolated as oily solids, and identified by elemental analysis and NMR spectroscopy.



Scheme 4

Complexes **18-20** were prepared from the reaction of sodium cyclopentadienide in THF with the corresponding dichloride precursors obtained as solids in high yields.^{19,44} Reaction of complexes **18-19** with MeMgCl and MeLi , respectively, in diethyl ether produced the monomethyl derivatives **21** and **22**.

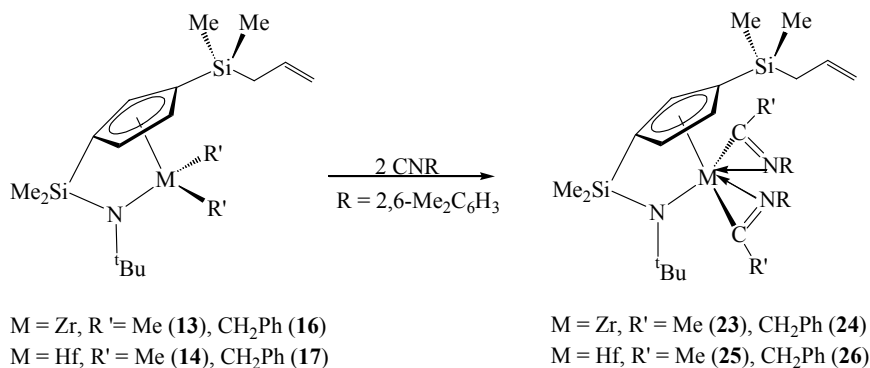


Scheme 5

All compounds have been characterized spectroscopically and analytically and complex **19** and **20** have also been characterized crystallographically.

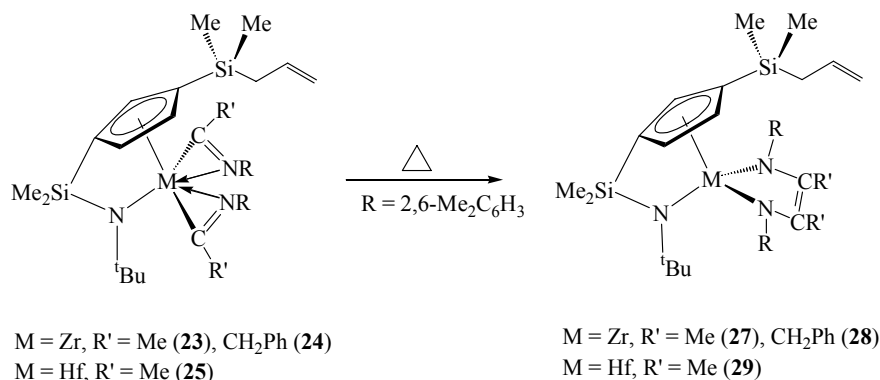
Synthesis of iminoacyl complexes.

When 1 equiv of $\text{CN}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ was added to the toluene solutions of the cyclopentadienylsilyl- η -amido dimethyl compounds **13**, **14** and cyclopentadienylsilyl- η -amido dibenzyl compounds **16**, **17**, the initially formed 16-e iminoacyl derivatives could not be detected by NMR spectroscopy because they react very easily to give the bis(iminoacyl) complexes by further insertion into the second metal-alkyl bond. Therefore these insertion reactions were complete when toluene solutions of the dialkyl complexes **13**, **14** and **16**, **17**, were treated with 2 equiv of 2,6-xyllyl isocyanide at room temperature to give the corresponding bis(iminoacyl)^{45,46} compounds $[\text{M}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})[\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]\}\{\eta^2\text{-CR}=\text{N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)\}_2]$ ($\text{M} = \text{Zr}$, $\text{R} = \text{Me}$ **23**, CH_2Ph **24**; $\text{M} = \text{Hf}$, $\text{R} = \text{Me}$ **25**, CH_2Ph **26**) which were isolated as oily products and identified by elemental analysis, NMR and infrared spectroscopy.



Scheme 6

As shown in Scheme 7 the bis(iminoacyl) complexes **23–25** were slowly converted into the C-C coupled compounds.²⁵ This transformation was complete when their toluene solutions were heated at 70°C – 80°C for long periods (2 d. for **27**, **28** and 4 d. for **29**) in sealed tubes to give the diazametallacyclopentene complexes $[M\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_2\text{-}\eta\text{-N}^t\text{Bu})[\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]\}\{\eta\text{-N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{-CR}=\text{CR-}\eta\text{-N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)\}]$ (R = Me, M = Zr **27**, Hf **28**; R = CH₂Ph, M = Zr **29**). Complexes **27–29** were isolated as oily solids and identified by elemental analysis, NMR and IR spectroscopy.



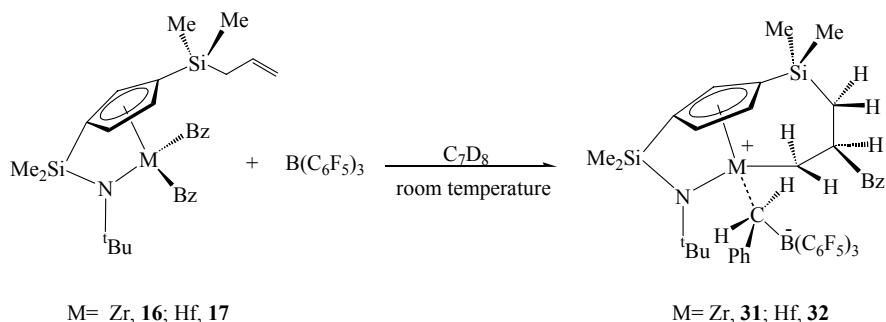
Scheme 7

Reaction of the complex **22** with 1 equiv of CN(2,6-Me₂C₆H₃) at 85°C gave the corresponding iminoacyl compound $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_2\text{-}\eta\text{-N}^t\text{Bu})[\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]\}\{(\eta^1\text{-CMe}=\text{N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5))\}]$ **30** which was isolated as an oil and characterized by elemental analysis and NMR and IR spectroscopy.

Preparation of cationic species.

Reaction of the dibenzyl compounds **16** and **17** with the Lewis acid tris(pentafluorophenyl)boron, B(C₆F₅)₃, were carried out in C₇D₈ using a

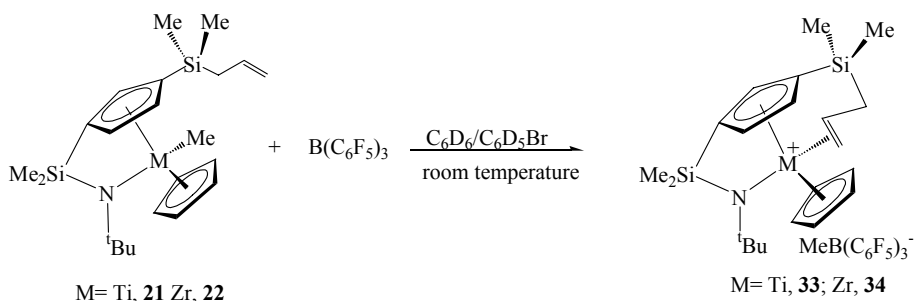
Teflon-valved NMR tube, to give the salts $[M\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})[\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{Ph})\text{CH}_2]\}][(\text{CH}_2\text{Ph})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ ($M = \text{Zr}$ **31**, Hf **32**). The complexes **31** and **32** exhibited two stereogenic centers at metal and at the benzyl-bound tertiary carbon atom and were characterized by ^1H , ^{13}C , ^{19}F , TOCSY-1D, NOESY-1D and HMQC-2D NMR techniques as unique *endo*-isomers, resulting from the migratory insertion of the alkene into the metal-benzyl bond.¹⁷ A slight stabilization by a weak interaction of this coordinatively unsaturated cation with the benzylborate anion is consistent with the ^{19}F NMR spectrum, which shows a difference of $\Delta\delta = \delta_{\text{para}} - \delta_{\text{meta}} = 4,2$ (**31**), 4,1 (**32**).⁴⁷



Scheme 8

When $\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$ solutions of complexes **21** and **22** into a Teflon-valved NMR tube were treated with 1 equiv of $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ formation of the salts $[M\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})[\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{-}\eta^2\text{-CH=CH}_2)]\}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]^+[(\text{CH}_2\text{Ph})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ ($M = \text{Ti}$ **33**, Zr **34**) were immediately observed. These salts contain the 18-electron cation and the presence of the free methylborate anion is demonstrated by the small $\Delta\delta = \delta_{\text{para}} - \delta_{\text{meta}} = 2,5$ (**31**), 2,7 (**32**)⁴⁷ observed in the ^{19}F NMR spectrum in spite of the broad boron-methyl signals shifted lowfield at $\delta = 1,27$ (**33**); 1,15 (**34**) observed in the ^1H -NMR spectra which could suggest the presence of the metal-coordinate anion. These cationic species are stabilized by asymmetrical coordination

of the olefin to the metal centre^{15,16} and have been characterized by ^1H , ^{13}C , ^{19}F , TOCSY-1D, NOESY-1D and HMQC-2D NMR techniques as unique *exo*-isomers.



Scheme 9

Polymerization.

The dichloro **6-8** and the monochloro **18-20** complexes were studied as catalysts for polymerization of different olefins. These catalysts were tested for ethylene polymerization upon activation with MAO and $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ in toluene for different times, pressures and temperatures. The activities exhibited for the **18-19** complexes are markedly higher than the **6-7** complexes.^{18,19,48}

The titanium complexes **6** and **18** were also studied as ethylene/1-hexene copolymerization catalysts and the catalytic activities measured were higher than those observed for the polymerization of ethylene due to the known comonomer effect.^{49,50} Complex **6** exhibited an activity lower than that obtained with complex **18**. Both complexes show low catalytic activities for styrene and the PS samples obtained were atactic polymers.^{51,52}

General methods.

All manipulations were performed under argon using standard Schlenk and high-vacuum line techniques or a glovebox model MO40-2. Solvents were pre-dried and purified by distillation under argon from an appropriate drying agent (sodium for toluene, sodium-potassium alloy for hexane and sodium-benzophenone for diethyl ether and THF) before use. Deuterated solvents were stored over activated 4 Å molecular sieves in teflon-valved flasks and previously degassed by several freeze-pump-thaw cycles. C, H and N microanalyses were performed on a Perkin-Elmer 240B. NMR spectra, measured at 25 °C, were recorded on a Varian Unity 300 (^1H -NMR at 300 MHz, ^{13}C -NMR at 75 MHz and ^{19}F -NMR at 188) spectrometer. ^1H and ^{13}C chemical shifts are reported in δ units relative to internal TMS standard or external CFCl_3 for ^{19}F chemical shifts. IR spectra were performed in nujol mulls on a Perkin-Elmer 883 spectrophotometer. The thermal properties of the polymers samples were studied using a Perkin-Elmer DSC 6 or Perkin-Elmer Pyris-I DSC instruments calibrated by measuring the melting point of indium and the applied scanning rate was 10°C/min. The molecular weights and molecular weight distributions were measured at 145°C by gel-permeation chromatography, using 1,2,4-trichlorobenzene as solvent.

Conclusions.

Dichloro and dialkyl Cp-silyl- η -amido complexes of the type $[\text{M}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3[\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)](\text{SiMe}_2\text{-}\eta\text{-N}^t\text{Bu})\}\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Me}, \text{Bz}$) and the η -amidodisilylmetalocene $[\text{M}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3[\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)](\text{SiMe}_2\text{-}\eta\text{-N}^t\text{Bu})\}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{X}]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Me}$) group 4 metal compounds with the allyldimethylsilyl-substituted cyclopentadienyl ligand have been isolated in high yields by conventional synthetic methods and characterized by elemental analysis, NMR spectroscopy and X-ray diffraction methods.

The two non-equivalent chloro and alkyl ligands of these asymmetric molecules do not show diastereoselective reactions, so that alkylation of the dichloro complexes only gave dialkyl derivatives and insertion of $\text{CN}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ into the metal-alkyl bonds only afforded bis(iminoacyl) compounds. Formation of monoalkyl and monoiminoacyl complexes could not be detected in any of these reactions. NMR spectroscopic studies revealed that the iminoacyl ligand is η^2 -coordinated in all of these compounds with the N always occupying the internal coordination site. C-C coupling reactions between the two iminoacyl ligands are very slow processes that gave quantitative yields of the diazametallacyclopentene complexes after heating the toluene solutions of the bis(iminoacyl) complexes.

The dibenzyl zirconium and hafnium complexes react with the Lewis acid $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ to generate the cationic species $[\text{M}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})[\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{Ph})\text{CH}_2]\}\text{][}(\text{CH}_2\text{Ph})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ by migratory insertion of the alkene into the metal-benzyl bond, in which the benzyl group adopts an *endo* orientation. Both cationic species were stabilized by interactions contact with the $[(\text{CH}_2\text{Ph})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ anion.

The η -amidosilylmetallocene monomethyl titanium and zirconium complexes were treated with $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ to give the cationic species $[\text{M}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})(\text{SiMe}_2\text{-}\eta^2\text{-CH}_2\text{CH=CH}_2)\}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)][\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$, which contain the allylic olefin coordinated to the metal in an *exo* orientation. All cationic compounds were characterized by NMR techniques.

The $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})\text{Cl}_2]$ and $[\text{M}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})[\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH=CH}_2)]\}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cl}]$ group 4 metal complexes, activated with a large excess methylalumoxane (MAO), were used as catalyst precursors for polymerization of ethylene and copolymerization of ethylene/1-hexene. The activities exhibited for the η -amidosilylmetallocene complexes are higher than those observed for the dialkyl Cp-silyl- η -amido complexes.

References.

- (1) McKnight, A. L.; Waymouth, R. M. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2587.
- (2) Siemeling, U. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1495.
- (3) Butenschön, H. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1527.
- (4) Qian, Y. L.; Huang, J. L.; Bala, M. D.; Lian, B.; Zhang, H. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2633.
- (5) Arlman, E. J.; Cossee, P. *J. Catal.* **1964**, *3*, 99.
- (6) Cossee, P. *J. Catal.* **1964**, *3*, 80.
- (7) Carpentier, J. F.; Maryin, V. P.; Luci, J.; Jordan, R. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 898.
- (8) Woo, T. K.; Fan, L.; Ziegler, T. *Organometallics* **1994**, *13*, 2252.
- (9) Fan, L.; Harrison, D.; Woo, T. K.; Ziegler, T. *Organometallics* **1995**, *14*, 2018.
- (10) Jia, L.; Yang, X. M.; Stern, C. L.; Marks, T. J. *Organometallics* **1997**, *16*, 842.
- (11) Chan, M. S. W.; Vanka, K.; Pye, C. C.; Ziegler, T. *Organometallics* **1999**, *18*, 4624.
- (12) Lanza, G.; Fragalà, I. L.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12764.
- (13) Kunz, K.; Erker, G.; Kehr, G.; Fröhlich, R.; Jacobsen, H.; Berke, H.; Blaque, O. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3316.
- (14) Xu, Z.; Vanka, K.; Ziegler, T. *Organometallics* **2004**, *23*, 104.
- (15) Galakhov, M.; Heinz, G.; Royo, P. *Chem. Commun.* **1998**, 17.
- (16) Cano, J.; Gómez-Sal, P.; Heinz, G.; Martínez, G.; Royo, P. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *345*, 15.
- (17) Martínez, G.; Royo, P. *Organometallics* **2005**, *24*, 4782.
- (18) Cano, J.; Royo, P.; Lanfranchi, M.; Pellinghelli, M. A.; Tiripicchio, A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 2495.
- (19) Jin, J. Z.; Wilson, D. R.; Chen, E. Y. X. *Chem. Commun.* **2002**, 708.
- (20) González-Maupoe, M.; Cuenca, T.; Frutos, L. M.; Castaño, O.; Herdtweck, E. *Organometallics* **2003**, *22*, 2495.
- (21) Tabernero, V.; Cuenca, T. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 338.
- (22) Alexander, J. J. *In The Chemistry of the Metal-Carbon Bond*; Hartley, F.R., Ed.; Wiley: New York **1985**, Vol. 2.
- (23) Calderazzo, F. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 299.
- (24) Kulmann, E. J.; Alexander, J. J. *Coord. Chem. Rev.* **1980**, *33*, 195.
- (25) Durfee, L. D.; Rothwell, I. P. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1059.
- (26) Wolczanski, P. T.; Bercaw, J. E. *Acc. Chem. Res.* **1980**, *13*, 121.
- (27) Flood, T. C. *In Topics in Stereochemistry* Geoffrey, G. L., Ed.; Wiley: New York **1981**, Vol. 12, p. 83.
- (28) Wax, M. J.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7028.
- (29) Singleton, E.; Osthuisen, H. E. *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, *22*, 209.
- (30) Facchinetti, G.; Fochi, G.; Floriani, C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 1946.
- (31) Erker, G. *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 103.
- (32) Chamberlain, L. R.; Durfee, L. D.; Fanwick, P. E.; Kobriger, L. M.; Latesky, S. L.; McMullen, A. K.; Steffey, B. D.; Rothwell, I. P.; Folting, K.; Huffman, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6068.
- (33) Canich, J. M. *Eur. Patent. Appl.* **EP 1991**, 420, 436 (Exxon) (*Chem. Abstr.* 1991, 115, 184145).

- (34) Stevens, J. C.; Timmers, F. J.; Wilson, D. R.; Schmidt, P. N.; Nickias, P. N.; Rosen, R. K.; Knight, G. W.; Lai, S. *Eur. Patent. Appl.* **EP 1991**, 416, 815 (Dow) (*Chem. Abstr.* 1991, 115, 93163).
- (35) Luinstra, g. A.; Teuben, J. H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1470.
- (36) Humpries, M. J.; Green, M. L. H.; Douthwaite, R. E.; Rees, L. H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 4555.
- (37) Sinnema, P. J.; van der Veen, L.; Spek, A. L.; Veldman, N.; Teuben, J. H. *Organometallics* **1997**, 16, 4245.
- (38) Gomez, R.; Gomez-Sal, P.; Martin, A.; Nunez, A.; del Real, P. A.; Royo, P. *J. Organomet. Chem.* **1998**, 564, 93.
- (39) Vazquez, A. B.; Royo, P.; Herdtweck, E. *J. Organomet. Chem.* **2003**, 683, 155.
- (40) Okuda, J.; Schattenmann, F. J.; Wocadlo, S.; Massa, W. *Organometallics* **1995**, 14, 789.
- (41) Amor, F.; Okuda, J. *J. Organomet. Chem.* **1996**, 520, 245.
- (42) Ciruelos, S.; Cuenca, T.; Gómez, R.; Gómez-Sal, P.; Manzanero, A.; Royo, P. *Organometallics* **1996**, 15, 5577.
- (43) Okuda, J.; Verch, S.; Sturmer, R.; Spaniol, T. P. *J. Organomet. Chem.* **2000**, 605, 55.
- (44) Wilson, D. R. (Dow), *PCT Int. Appl. WO 95/25112* **1995**.
- (45) Kloppenburg, L.; Petersen, J. L. *Organometallics* **1997**, 16, 3548.
- (46) Sebastián, A.; Royo, P.; Gómez-Sal, P.; de Arellano, C. R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 3814.
- (47) Horton, A. D.; de With, J.; van der Linden, A. J.; van der Weg, H. *Organometallics* **1996**, 15, 2672.
- (48) Humpries, M. J.; Tellman, K. P.; Gibson, V. C.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *Organometallics* **2005**, 24, 2039.
- (49) Van der Ven, S. *Polypropylene and other Polyolefins* **1990**, *Studies in Polymer Science* 7, Elsevier.
- (50) Chien, J. C. W.; Nozaki, T. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **1993**, 31, 227.
- (51) Tomotsu, N.; Ishihara, A.; Newman, T. H.; Malanga, M. T. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1998**, 128, 167.
- (52) Guo, N.; Li, L.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 6542.